# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 15/16 — 15. September 1941 — Redaktionsschluß für Nr. 17 am 1. September 1941 — 42. Jahrgang


INHALT:


**Abhandlungen:**

E. Justi und G. Zickner, Versuche über Stromverzweigung und Stromverdrängung in Supraleitern. S. 257.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min für Juli 1941. S. 273.

W. Holzmüller, Temperaturabhängigkeit von Viskosität, dielektrischer Relaxation und der Platzwechselvorgänge in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten. S. 273.

W. Holzmüller, Dielektrische Verluste hochpolymerer Festkörper. S. 281.

H. Hönl, Nachtrag zu: Ist die Diracsche Theorie des Positrons lorentzinvariant? S. 294.

**Besprechungen.** S. 295.

**Nachrichten.** S. 296.

**Nachruf.** S. 296.


## ABHANDLUNGEN

### Versuche über Stromverzweigung und Stromverdrängung in Supraleitern


Von E. Justi und G. Zickner

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg


Inhaltsübersicht


1. Problemstellung
2. Prinzip und Ausführung der Stromverzweigungsmessung
3. Berechnung und Messung der Induktivitäten im normalleitenden Zustand
4. Darstellung der Meßergebnisse für die Stromverzweigung und Vergleich mit den theoretischen Erwartungswerten
   a) Vorversuche
   b) Stromverzweigung zwischen zwei Zinnspulen
      α) Bei positiver Gegeninduktion
      β) Bei negativer Gegeninduktion
   c) Stromverzweigung zwischen zwei Bleispulen
      α) Bei positiver Gegeninduktion
      β) Bei negativer Gegeninduktion
   d) Stromverzweigung zwischen einer Zinn- und einer Bleispule
5. Allgemeine Diskussion der Versuchsergebnisse
6. Zusammenfassung


#### 1. Problemstellung

Nach den Kirchhoffschen Regeln verteilt sich ein elektrischer Gleichstrom auf parallelgeschaltete Leiter im Verhältnis ihrer reziproken Ohmschen Widerstände; $i_1 : i_2 : i_3 \ldots = 1/R_1 : 1/R_2 : 1/R_3 \ldots$ Der interessante Fall, daß das Stromverzweigungsverhältnis wegen verschwindender Ohmscher Widerstände unbestimmt erscheint: $i_1 : i_2 : i_3 : \ldots = \infty : \infty : \infty : \ldots$, läßt sich durch Vernichtung der Widerstände mittels Supraleitung verifizieren, worüber bisher entsprechende systematische Untersuchungen fehlen. Angeregt durch eine Einzelbeobachtung von Sizoo[1] (1) hat M. von Laue (2) eine Theorie der Stromverzweigung in parallelgeschalteten Supraleitern entwickelt, bei der angenommen wird, daß mit verschwindenden Ohmschen Widerständen die Verzweigung auch des Gleichstromes durch die induktiven Widerstände bestimmt wird. Betrachtet man z. B. zwei Spulen $Sp_1$ und $Sp_2$ der Selbstinduktivität $L_{11}$ bzw. $L_{22}$ sowie der Gegeninduktivität $L_{12}$, so soll nach v. Laue das Stromverzweigungsverhältnis $i_1/i_2 = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} - L_{12})$ werden. Der Vorgang läßt sich anschaulich als Anlaufvorgang in einem Transformator betrachten, bei dem der Ohmsche Widerstand gegen den induktiven zu vernachlässigen ist, und der wegen unendlich großer Zeitkonstante $L/R$ „eingefroren" ist, so daß $i_1/i_2$ zeitlich unveränderlich bleibt.

In der nachfolgenden Arbeit wird die Stromverzweigung in Supraleitern unter folgenden Gesichtspunkten eingehend experimentell untersucht:

1. Das von M. v. Laue berechnete Verzweigungsverhältnis $i_1/i_2 = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} - L_{12})$ wird offenbar negativ, wenn man die Gegeninduktivität ($L_{12}$) kleiner als die eine ($L_{11}$) und größer als die andere Selbstinduktivität ($L_{22}$) wählt ($L_{11} > L_{12} > L_{22}$). Das heißt der Teilstrom $i_1$ müßte dann „bergauf" laufen, entgegengesetzt dem Sinn des Gesamtstromes. Diese Folgerung sollte schon allein wegen ihrer anscheinenden Paradoxie geprüft werden.
2. Die Richtigkeit dieser Theorie hängt von ihrer Voraussetzung ab, daß es keine besondere, vom Strom abhängige Ordnungsenergie im

[1] Herrn Professor Dr. Sizoo danken die Verfasser verbindlichst für die Zusendung seiner Veröffentlichung.

Supraleiter gibt. Durch eine möglichst genaue quantitative Prüfung der v. Laueschen Formeln besonders hinsichtlich des Betrages und der eventuellen Stromabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses bietet sich somit die Möglichkeit, die neuerdings entwickelten Ordnungs-Unordnungstheorien in ihrer Bedeutung für die Erklärung der Supraleitfähigkeit experimentell zu prüfen.

3. Die Ergebnisse der Versuche mit supraleitenden Spulen sollen auf das Problem der Oberflächenströmung des Gleichstroms im Supraleiter (Abschirmeffekt) angewandt werden.

## 2. Prinzip und Ausführung der Stromverzweigungsmessung

Um nur die obenerwähnte, von der Theorie erwartete Richtungsänderung eines Teilstromes dem Vorzeichen nach festzustellen, würde eine verhältnismäßig einfache Versuchsanordnung ausreichen. Die Aufgabe aber, dieses Verzweigungsverhältnis $i_1/i_2$ genau, z. B. auf $\pm$ 1 Proz. richtig zu messen, erfordert deshalb einen größeren Aufwand in der Konstruktion und Ausführung der Apparatur, weil der Gebrauch von gewöhnlichen Strommessern (Amperemetern oder Galvanometern) ausgeschlossen ist, die als normalleitende Widerstände den supraleitenden Kreis zerstören würden. Es sei daher nachfolgend eine eingehendere Beschreibung der Meßeinrichtung und ihrer möglichen Fehlerquellen gegeben.

Die Bedingung, daß die Gegeninduktion größer als die eine der Selbstinduktionen sein muß, verlangt eine sehr enge Kopplung der beiden Spulen. Führt man sie als ineinandergesteckte Zylinderspulen aus, wie sie sich besonders leicht im Vakuummantelgefäß unterbringen lassen, so wird man Spule 1a mit der größeren Selbstinduktion ($L_{11}$) auf den äußeren, die Spule 2a mit der kleineren Selbstinduktion ($L_{22}$) auf den inneren Zylinder wickeln (vgl. § 3). Damit man trotz des weitgehend gemeinsamen Magnetfeldes beider Spulen die diese durchfließenden Teilströme $i_1$ und $i_2$

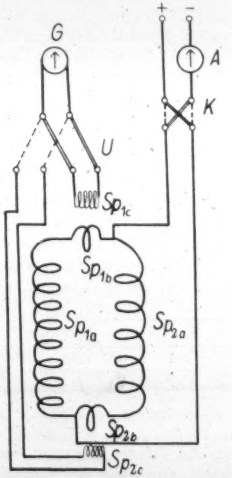



Abb. 1. Schaltschema der Versuchsanordnung zur ballistischen Messung des Stromverzweigungsverhältnisses in zwei parallel geschalteten Supraleitern. *A* Präzisions-Drehspulamperemeter für den eingeleiteten Gesamtstrom $J$ bzw. $J_0$, *K* Kommutator für den Gesamtstrom $J$ bzw. $J_0$, $Sp_{1a}$ äußere Spule, $Sp_{1b}$ in Serie hierzu liegende Meßschleife, $Sp_{1c}$ in $Sp_{1b}$ drehbare Probespule, $Sp_{2a}$ innere Spule, $Sp_{2b}$ in Serie hierzu liegende Meßschleife, $Sp_{2c}$ in $Sp_{2b}$ drehbare Probespule, *U* Umschalter, der nach Wahl $Sp_{1c}$ oder $Sp_{2c}$ an das ballistische, die Teilstromstärken messende Galvanometer *G* legen läßt.

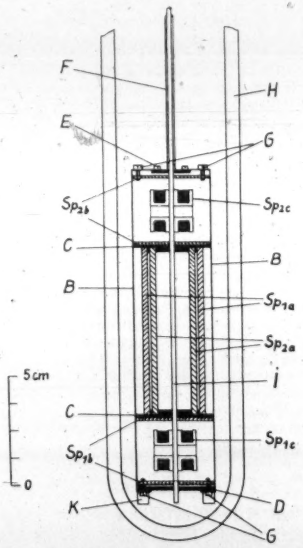



Abb. 2. Schematischer Querschnitt durch die Versuchsanordnung. $Sp_{1a}$ Wicklungskörper der Außenspule, $Sp_{1b}$ der Meßschleife hierzu, $Sp_{1c}$ in $Sp_{1b}$ drehbare Probespule, $Sp_{2a}$ Wicklungskörper der Innenspule, $Sp_{2b}$ der Meßschleife hierzu, $Sp_{2c}$ in $Sp_{2b}$ drehbare Probespule, *B* Neusilberrahmen, der die Spulenkörper zusammenhält, an der Neusilberkapillare *F*, die die Drehachse von $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ enthält, über den Flansch *E* aufgehängt, *D* Isolierstück, das den Rahmen *B* elektrisch unterbricht, *K* Korkstückchen, *C* Trolitulflansche, *H* Vakuummantelgefäß, *G* Führungsstifte, $\dot{I}$ Drehachse.

einzeln aus ihrem magnetischen Feld bestimmen kann[2]), sind, wie das Schaltschema der Abb. 1 zeigt, einige Windungen $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ von den Hauptspulen $Sp_{1a}$ und $Sp_{2a}$ herausgeführt; in diesen „Meßschleifen" $Sp_{1b}$ bzw. $Sp_{2b}$ sind um $\pm 180°$ drehbare Probespulen $Sp_{1c}$ bzw. $Sp_{2c}$ angeordnet, die über den Umschalter $U$ wahlweise an das ballistische Galvanometer $G$ angeschaltet werden können. Dessen durch Drehung von $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ hervorgerufene Ausschläge $\alpha_1$ und $\alpha_2$ dienen zur Berechnung der Teilstromstärken $i_1$ und $i_2$, in die sich der über Regelwiderstand, Amperemeter $A$ und Kommutator $K$ eingeleitete Gesamtstrom $I = i_1 + i_2$ in $Sp_{1(a+b)}$ und $Sp_{2(a+b)}$ verzweigt.

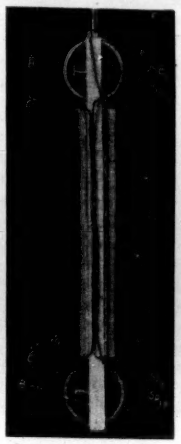


Abb. 3a

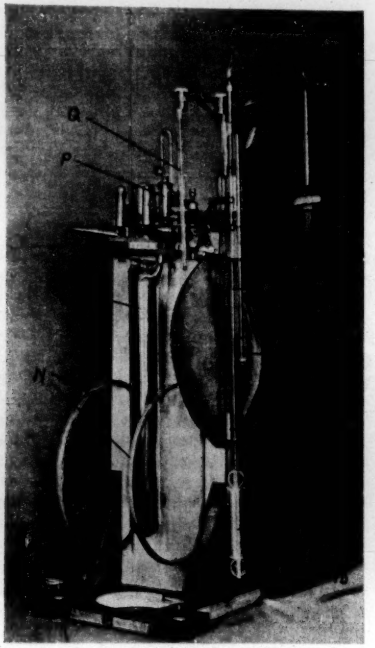



Abb. 3b

Abb. 3a und b. Ansicht der in Abb. 2 schematisch dargestellten Apparatur. *a* Teilansicht der Spulenanordnung, *b* Gesamtansicht, *B* Neusilberrahmen, *C* Trolitulflansche, *F* tragende Neusilberkapillare, *H* Vakuummantelgefäß, *I* Drehachse, *J* Schliffkappe, *N* Helmholtz-Spulen, *O* Heber, *P* Eckhahn des Vakuummantels, *Q* Gegengewicht des Schwimmers *R*, *S* Fußballblase, *T* Drehhebel der Probespulen, *Sp* Spulen gemäß Schaltschema Abb. 1.

Die tatsächliche Ausführung der Versuchseinrichtung sei an Hand des schematischen Schnittes Abb. 2 und der Photographien Abb. 3a und 3b erläutert. Um sowohl die Art der Supraleiter wie die $L$-Werte zu variieren, wurden zwei verschiedene Apparate gebaut, von denen der kleinere mit *Pb*-Draht (0,5 mm dick), der größere mit *Sn*-Draht (0,4 mm dick) bewickelt wurde. Die Drähte wurden eigens aus reinsten Kahlbaum-Präparaten gezogen. Die Spulenkörper von $Sp_{1a}$ und $Sp_{2a}$ sind aus dem hochwertigen Isolator Trolitul gedreht und mit präzisen Gewinden versehen, in die die Drähte hineingewickelt sind. Auf diese Weise ist erreicht, daß

1. die Selbstinduktionen definiert und zeitlich hinreichend unveränderlich sind, daß man
2. die Selbstinduktionen genau berechnen und damit auch den Anteil der sog. inneren Selbstinduktion ermitteln kann, der bei völligem Abschirmeffekt oder Meißner-Ochsenfeld-Effekt (wie beim Skineffekt der Hochfrequenzströme) ausfallen sollte,
3. erreicht man durch die Drehbankbearbeitung der Spulenkörper und ihrer Flansche $C$ mit den genau axialen Bohrungen für die Drehachse der Probespulen $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$, daß diese Probespulen durch das $Sp_{1a}$ und $Sp_{2a}$ gemeinsame Feld wegen seiner strengen Rotationssymmetrie nicht beeinflußt werden,
4. wird es möglich, die Gewindegänge in einem Versuch z. B. mit *Sn*, in einem andern mit *Pb* zu bewickeln, und die Meßergebnisse an beiden Spulen als geometrisch völlig kongruenten Körpern unter Elimination der Unsicherheiten der Induktivitätsmessungen zu vergleichen.

Die ebenfalls auf Trolitulkörper gewickelten Probespulen von je 2300 Windungen 0,1 mm dickem lackisoliertem Kupferdraht werden daher nur durch die Meßschleifen $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ beeinflußt; die Meßschleifen bestehen aus zwei Windungen Draht, die in zwei Rillen des tragenden

[2]) Sizoo (1) hat mit seinem Versuch mit $L_{11} = L_{22} = -L_{12}$ lediglich eine etwaige Änderung des magnetischen Gesamtfeldes mittels einer in diesem aufgehängten Magnetnadel beobachtet.

Trolitulzylinders symmetrisch zur Drehachse so angebracht sind, daß ihr Abstand gleich dem Krümmungsradius ist, sie also ein Helmholtz-Feld größter Homogenität erzeugen. Alle vier Spulenkörper $Sp_{1a}$, $Sp_{2a}$, $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ werden durch einen Neusilberblechrahmen $B$ zusammengehalten, der unten durch ein Isolierstück $D$ elektrisch unterbrochen ist, damit in ihm keine geschlossenen Ströme induziert werden können. Damit der Apparat das Vakuummantelgefäß $H$ nicht beschädigt, ist er unten mit Korkstückchen $K$ versehen. An der oben auf das Gefäß aufzusetzenden Schliffkappe $J$ (Abb. 3b) hängt der Spulenkörper mittels des 580 mm langen Neusilberröhrchens $F$ von 3 mm Weite und 0,25 mm Wandstärke, das an dem Neusilberrahmen mit Flansch und Schräubchen $E$ befestigt ist. Diese Kapillare dient gleichzeitig als Führung für die gemeinsame Drehachse $I$ der Probespulen, eine Neusilberkapillare von 1,5 mm Weite, die in ihrem Innern die Zuleitungsdrähte zu $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ birgt. Diese Achse ist oben durch einen dünnen Schlauch (Ventilgummi) ausgeführt und kann durch einen Querstab $T$ gedreht werden, der in Endrasten von $\pm 180°$ Abstand einspringt. Die übrigen Drähte sind verdrillt und so verlegt, daß ihre Streufelder die Probespulen nicht beeinflussen.

Zu erwähnen sind ferner vier in den Rahmen $B$ eingeschraubte Führungsstäbchen $G$, die in Bohrungen der Trolitulkörper $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ eingreifen und verhindern, daß die bei der Abkühlung sich stärker als der Neusilberrahmen zusammenziehenden Trolitulkörper $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ mangels fester Führung etwas mitgedreht werden können, wenn man mit $I$ die Probespulen dreht. Erst durch Anbringung dieser Paßstifte wurde erreicht, daß auch bei tiefen Temperaturen die Galvanometerausschläge bei entgegengesetzten Probespulendrehungen genau entgegengesetzt gleich werden.

Die Abb. 3b, die den *Sn*-Apparat darstellt, läßt noch die Helmholtz-Spulen $N$ zur Kompensation des horizontalen Erdfeldes, den Vakuummantelheber $O$ für das flüssige Helium, den Eckhahn $P$ zum wiederholten Evakuieren des Hartglasgefäß-Vakuummantels (3) oder Einlassen von etwas *He*-Gas zur Vorkühlung der Apparatur, das Gegengewicht $Q$ des den Heliumstand anzeigenden Schwimmers $R$ und die als Puffervolumen für das verdampfte *He* dienende Fußballblase $S$ erkennen. Während der Messung war das *He*-Gefäß $H$ durch ein weiteres Gefäß mit flüssigem $N_2$ als Strahlungskühlung umgeben, in welchem Falle die Heliumfüllung auch beim Sieden unter vermindertem Druck wenigstens 2 Stunden ausreichte. Als ballistisches Galvanometer diente das höchstempfindliche Siemens-Super-Galvanometer auf erschütterungsfreier Müllerscher Aufstellung, dessen magnetischer Nebenschluß so eingestellt wurde, daß seine niedrigohmige Wicklung mit dem Probespulenwiderstand von 7 $\Omega$ bei *He*-Temperatur (150 $\Omega$ bei Zimmertemperatur) den optimalen aperiodischen Grenzzustand herstellt.

Die Abmessungen der Spulen sowie die Induktivitäten der beiden Apparate sind zusammen mit der zugehörigen Meßmethodik im folgenden Abschnitt dargestellt.

### 3. Berechnung und Messung der Induktivitäten im normalleitenden Zustand

Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, ist es aus kältetechnischen Gründen zweckmäßig, die Induktivitäten als Zylinderspulen auszuführen, und zur Erzielung maximaler Gegeninduktion eine der Spulen innerhalb der anderen anzuordnen.

Zur Konstruktion eines Lufttransformators aus zwei konaxialen, gleich langen Zylinderspulen, dessen Gegeninduktionskoeffizient zwischen den Selbstinduktionskoeffizienten beider Spulen liegt, kann folgende Überschlagsrechnung benutzt werden.

Für die Selbstinduktion einer Zylinderspule, deren Radius $r$ klein gegen die Achsenlänge $l$ ist, gilt angenähert unter Berücksichtigung eines rohen Wertes für die Endkorrektion:

$$L = 4\pi^2 \delta^2 r^2 (l - r)$$

wobei $\delta = n/l$ die Wickelungsdichte ($n$ = Windungszahl) bedeutet. Setzt man das Verhältnis der Radien $r_a$ der äußeren und $r_i$ der inneren Spule $= q = \frac{r_a}{r_i}$, so gilt für die Selbstinduktion der Außenspule (Wicklungsdichte $\delta_a$)

$$L_a = 4\pi^2 \delta_a{}^2 r_i{}^2 q^2 (l - q r_i)$$

und für die der Innenspule (Wicklungsdichte $\delta_i$)

$$L_i = 4\pi^2 \delta_i{}^2 r_i{}^2 (l - r_i)$$

sowie für die Gegeninduktion beider Spulen

$$L_{ia} = 4\pi^2 \delta_i \delta_a r_i{}^2 (l - q r_i)$$

Um einen hohen Wert für $L_{ia}$ zu erreichen, ist $r_i$ möglichst groß, also $q \approx 1$ zu machen, d. h. beide Spulen müssen dicht übereinander liegen. Unter diesen Umständen ergibt sich aus der Forderung

$$L_a > L_{ia} > L_i$$

die Bedingung

$$\delta_a > \sqrt{\delta_a \delta_i} > \delta_i ,$$

d. h. die Eingangsforderung ist in um so höherem Grade erfüllt, je stärker die Wicklungsdichten

beider Spulen voneinander verschieden sind, und zwar ist, wie leicht gezeigt werden kann, die größere Wicklungsdichte zweckmäßig auf die Außenspule zu legen.

Zur Berechnung der Induktivitätswerte sind jedoch die oben angegebenen Formeln, die nur verhältnismäßig rohe Annäherungen ergeben, weniger geeignet. Die Berechnung der größeren Induktivitätswerte erfolgte nach der von Rosa und Grover (4) angegebenen Formel; die kleine Induktivität der inneren Bleispule wurde nach dem von Esau (5) für Spulen geringer Windungszahl angegebenen Spezialverfahren ermittelt. In beiden Fällen wurde die Interpolation aus den den Formeln beigefügten Zahlentafeln durch genaue Aufzeichnung des Kurvenstückes in der Nähe des zu interpolierenden Punktes vorgenommen. Die Ermittlung der Gegeninduktion erfolgte nach den von Maxwell (6) und Havelock (7) angegebenen Formeln durch Mittelung ihrer Ergebnisse.

Bei diesen Berechnungen ist bisher stillschweigend angenommen worden, daß sich die Werte von $L_{11}$, $L_{12}$ und $L_{22}$ beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand nicht ändern. Diese Voraussetzung muß insofern auf ihre Richtigkeit untersucht werden, als sie keineswegs trivial ist. Denn während in einem normalen von Gleichstrom durchflossenen Leiter die Stromdichte über den ganzen Querschnitt konstant ist, fließt derselbe Strom nach Eintritt der Supraleitfähigkeit als Oberflächenstrom weiter (12). Indessen wird bekanntlich (vgl. (2)) der Betrag der Selbstinduktionskoeffizienten durch den Übergang von der gleichmäßigen zur flächenhaften Verteilung nicht wesentlich geändert, wenn nur der Draht hinreichend dünn gemacht wird. Denn die im Draht befindliche magnetische Energie ist null für den Oberflächenstrom, besitzt aber für die gleichmäßige Stromverteilung auf den Querschnitt einen vom Radius unabhängigen Wert. Der Unterschied verschwindet also bei abnehmendem Durchmesser gegenüber dem logarithmisch anwachsenden Betrag der im Außenraum befindlichen Energie.

Auch die Gegeninduktivität kann beim Eintritt der Supraleitung eine Änderung erleiden, weil sich die Stromfäden infolge der Stromverdrängung in die der Spulenachse zugekehrte Mantellinie verlagern, wie es dem Minimum der magnetischen Energie entspricht.

Um diese durch Veränderung der Stromverteilung beim Eintritt der Supraleitung sich ergebende Induktivitätsänderung $\Delta L$ bzw. $\Delta L_{12}$ rechnerisch zu erfassen, ist folgende Überlegung notwendig. Aus der Theorie der Hautwirkung bei hohen Frequenzen ergibt sich, daß die Stromverdrängung aus dem Innern des Leiters an die Oberfläche eine Funktion des Argumentes $x = \pi r \sqrt{2\omega\sigma}$ ist. Hieraus folgt, daß die Verschiebung der Stromlinien in die Außenhaut des Leiters bereits bei um so niedrigeren Frequenzen erfolgt, je größer die Leitfähigkeit $\sigma$ ist. Bei Supraleitung ($\sigma = \infty$) verschwindet das Magnetfeld bereits bei Gleichstrom ($\omega = 0$) aus dem Innern des Leiters. Bei einer Spule verschieben sich die Stromlinien jedoch nicht auf die gesamte Außenhaut des Leiters, sondern auf die Mantellinie stärkster Krümmung, so daß gleichzeitig eine Verringerung des wirksamen Spulenradius eintritt. Die Größe $\Delta L$ setzt sich daher aus zwei in gleichem Sinne wirkenden Größen $\Delta L'$ und $\Delta L''$ zusammen, von denen die erste dem Verschwinden des Feldes aus dem Innern des Leiters, die zweite der Verringerung des wirksamen Radius entspricht. Für die Gegeninduktionsänderung $\Delta L_{12}$ ist nur die zweitgenannte Ursache maßgebend.

Kirchhoff (8) hat gezeigt, daß die Selbstinduktion eines Drahtringes bei gleichförmiger Stromverteilung über den Querschnitt des Leiters, wenn dessen Radius $\varrho$ klein gegen den Krümmungsradius $R$ ist, gegeben ist durch

$$L_q = 4\pi R\left(\ln\frac{8R}{\varrho} - 2 + \tfrac{1}{4}\right).$$

Fließt dagegen nur ein Oberflächenstrom auf dem Leiter, so gilt nach M. Wien (9)

$$L_o = 4\pi R\left(\ln\frac{8R}{\varrho} - 2\right).$$

Die innere Selbstinduktion des Ringes ist demnach gegeben durch die Differenz

$$L_q - L_o = \pi R$$

Für eine Spule mit der Windungszahl $n$ würde also folgen

$$\Delta L' = \pi R n$$

$\Delta L''$ ist, ebenso wie $\Delta L_{12}$ nach den obengenannten Formeln (4)—(7) zu berechnen. Dann ergibt sich

$$\Delta L = \Delta L' + \Delta L''$$

Setzt man in diese Formeln die Zahlenwerte für die geometrischen Abmessungen der benutzten Spulen ein, so ergeben sich die in Zahlentafel I für die Zinnspulen und Zahlentafel II für die Bleispulen enthaltenen Erwartungswerte der Induktivitäten bei Zimmertemperatur sowie die ihrer absoluten ($\Delta L$) und relativen ($\Delta L/L$) Änderungen beim Verschwinden des elektrischen Widerstandes. Gleichzeitig enthalten die Zahlentafeln die in die Ausrechnung eingehenden

geometrischen Abmessungen der Spulen. Die $\Delta L$-Werte der Meßschleifen wurden als unerheblich vernachlässigt.

Zahlentafel I
Geometrische Abmessungen und berechnete Induktivitäten der *Sn*-Spulen

| | Außenspule | Innenspule | Meßschleife |
|---|---|---|---|
| Radius $r$ | 14,0 mm | 11,8 mm | 12,0 mm |
| Länge $l$ | 99,0 mm | 94,0 mm | 12,0 mm |
| Windungszahl $n$ | 198 | 47 | 2 |
| Wicklungsdichte $\delta$ | 20 | 5 | |
| $L$ | 270,4 $\mu$H | 12,1 $\mu$H | 0,15 $\mu$H |
| $\Delta L$ | 7,9 $\mu$H | 0,52 $\mu$H | |
| $\Delta L/L$ | 2,9 Proz. | 4,3 Proz. | |
| $L_{12}$ | 45,4 $\mu$H | | |
| $\Delta L_{12}$ | 1,6 $\mu$H | | |
| $\Delta L_{12}/L_{12}$ | 3,5 Proz. | | |

Zahlentafel II
Geometrische Abmessungen und berechnete Induktivitäten der *Pb*-Spulen

| | Außenspule | Innenspule | Meßschleife |
|---|---|---|---|
| Radius $r$ | 11,5 mm | 9,75 mm | 12,0 mm |
| Länge $l$ | 58,1 mm | 60,9 mm | 10,0 mm |
| Windungszahl $n$ | 83 | 87 | 2 |
| Wicklungsdichte $\delta$ | 14,3 | 1,43 | |
| $L$ | 52,1 $\mu$H | 0,52 $\mu$H | 0,15 $\mu$H |
| $\Delta L$ | 2,3 $\mu$H | 0,06 $\mu$H | |
| $\Delta L/L$ | 4,4 Proz. | 11,5 Proz | |
| $L_{12}$ | 3,73 $\mu$H | | |
| $\Delta L_{12}$ | 0,18 $\mu$H | | |
| $\Delta L_{12}/L_{12}$ | 4,8 Proz. | | |

Die Selbstinduktionen der Zinnspulen wurden mit einer Tonfrequenzbrücke (0,8 kHz) nach Maxwell gemessen, wie sie nach den Angaben des einen Verfassers (10) von der Firma Dr. Ulrich, Leipzig, hergestellt wird; die Ermittlung der wesentlich kleineren Werte der Bleispulen erfolgte mit einer Hochfrequenzbrücke (171 kHz) nach Maxwell der Firma Leam, Berlin-Neukölln[3]). Für diese Messungen wurde das Spulensystem aus dem Kühlgefäß entfernt, und die langen, die Messung störenden Zuleitungen durch kurze ersetzt. Selbstverständlich wurde der Einfluß dieser Zuleitungen durch entsprechende Korrektionen berücksichtigt. Dagegen ist in $L_{11}$ und $L_{22}$ enthalten der Einfluß der beiden Meßschleifen von je zwei Windungen für die Stromstärkenmessung, während ihr Einfluß auf $L_{12}$ unbedenklich vernachlässigt werden kann.

Die Ermittlung von $L_{12}$ geschah durch zwei Messungen bei gleichsinniger und gegensinniger Reihenschaltung der Spulen, wobei man zwei Werte $L_1$ und $L_2$ erhält, aus denen sich $L_{12}$ nach der Beziehung $L_{12} = (L_1 - L_2)/4$ ergibt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Zahlentafel III zusammengestellt. Der Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten Werte für $L_{22}$ der Bleispule erklärt sich dadurch, daß die Dimensionsbedingungen für die Gültigkeit der angewandten Formel nicht hinreichend erfüllt sind.

Zahlentafel III
Vergleichung der berechneten und der gemessenen Induktivitäten der *Sn*- und *Pb*-Spulen einschließlich ihrer Meßschleifen und Verbindungsdrähte

| Induktivität in $\mu$H | Zinnspulen | | Bleispulen | |
|---|---|---|---|---|
| | ber. | gem. | ber. | gem. |
| $L_{11}$ | 270,6 | 270,0±3 | 52,27 | 52,67±1 |
| $L_{22}$ | 12,3 | 13,5±1 | 0,74 | 0,98±0,1 |
| $L_{12}$ | 45,4 | 46,2±2 | 3,73 | 3,58±0,5 |

Um feststellen zu können, ob die Theorie der Stromverzweigung (2) durch die Meßergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt wird, ist zu beachten, daß für diesen Vergleich weniger die Unsicherheiten bei den Stromverzweigungsmessungen, als bei den Induktivitätsbestimmungen maßgebend sind. Die v. Laue sche Stromverzweigungsformel besteht nämlich aus einem Quotienten zweier verhältnismäßig kleiner Differenzen größerer Zahlen, so daß eine die prozentualen Unsicherheiten der einzelnen eingehenden Meßwerte beträchtlich übersteigende Fehlergrenze resultieren kann, falls die Einzelfehler mit verschiedenem Vorzeichen eingehen.

Glücklicherweise wird aber das Endergebnis der Arbeit nicht durch absolute Fehler in der Induktivitätsmessung beeinflußt. Denn wären alle $L$-Werte um denselben Faktor unrichtig gemessen, so würde sich dieser Fehler in der v. Laueschen Formel als einem Quotienten aus $L$-Werten herausheben. Dementsprechend sind in Zahlentafel III bei der Angabe der Genauigkeitsgrenzen systematische Fehler nicht berücksichtigt

Die relative Meßgenauigkeit beträgt für die Zinnspule $L_{11}$ etwa ± 1 Proz. $\sim \pm 3 \mu$H, für den wesentlich geringeren Induktivitätswert von $L_{22}$ etwa ± 5 Proz. $\sim \pm 0{,}5 \mu$H; hierzu tritt die durch unvermeidbar mangelhafte Definition des Induktivitätswertes verursachte Unsicherheit (Verbindungsleitungen usw.) von etwa gleicher Größe, so daß die Genauigkeit von $L_{22}$ zu etwa ± 1 $\mu$H angesetzt werden kann. Die zur Ermittlung von $L_{12}$ gemessenen Größen $L_1 = L_{11} + L_{22} + 2L_{12}$ bzw. $L_2 = L_{11} + L_{22} - 2L_{12}$ sind auf etwa ± 1 Proz.

3) Diese Brücke hat uns in dankenswerter Weise Herr Zumpe von der Firma Lorenz AG., Berlin-Tempelhof, zur Verfügung gestellt.

bzw. $\pm 2$ Proz., beide also auf etwa $\pm 4\,\mu$H als richtig anzusehen, so daß sich auf Grund der Berechnungsformel als Unsicherheit von $L_{12}$ der Betrag $\pm 2\,\mu$H ergibt. Die relative Unsicherheit der für die Bleispulen gemessenen Werte ist wegen der geringeren Definitionsgenauigkeit etwas größer als bei den Zinnspulen, während die Einstellgenauigkeit infolge der höheren Meßfrequenz und Anwendung eines Indikatorverstärkers mindestens nicht geringer ist. $L_{11}$ kann auf etwa $\pm 2$ Proz. $\sim \pm 1\,\mu$H, $L_{22}$ auf etwa $\pm 10$ Proz. $\sim \pm 0{,}1\,\mu$H als richtig angesehen werden. Für $L_{12}$ ergibt sich in ähnlicher Weise wie oben ein Meßfehler von maximal $\pm 15$ Proz. $\sim \pm 0{,}5\,\mu$H. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Werte macht es jedoch wahrscheinlich, daß er tatsächlich geringer ist.

Zur Messung der Induktivitätsänderung beim Durchschreiten des Sprungpunktes wurde eine besondere Meßanordnung entwickelt. Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, diese Beobachtungen auf neue Spulen auszudehnen, bei denen der Effekt $\Delta L/L$ infolge geringeren Spulenradius prozentual noch größer ist. Über diese Messungen wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Man erkennt aus Zahlentafel I, daß bei den *Sn*-Spulen die $\Delta L$- und $\Delta L_{12}$-Werte prozentual merklich gleich sind; es ist infolgedessen zu erwarten, daß hier das Stromverzweigungsverhältnis $i_1/i_2 = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} - L_{12})$ durch die bei Eintritt der Supraleitfähigkeit auftretenden Induktivitätsänderungen nicht beeinflußt wird, da die Größen $\Delta L$ und $\Delta L_{12}$ in Zähler und Nenner etwa gleich stark eingehen. Tatsächlich erhält man z. B. bei positiver Gegeninduktivität (gleichsinnigen Magnetfeldern) mit den bei Zimmertemperatur gemessenen Induktivitäten $i_1/i_2 = (13{,}5 \pm 1 - 46{,}2 \pm 2)/(270 \pm 3 - 46{,}2 \pm 2) = -0{,}146_2 \pm 0{,}017$, unter Berücksichtigung der $\Delta L$- und $\Delta L_{12}$-Korrekturen dagegen $i_1/i_2 = (13{,}0 \pm 1 - 44{,}6 \pm 2)/(262 \pm 3 - 44{,}6 \pm 2) = -0{,}145_3 \pm 0{,}017)$. Es ist daher gerechtfertigt, die beim Eintritt der Supraleitung zu erwartenden Induktivitätsänderungen bei der Berechnung der Stromverzweigung zu vernachlässigen, zumal da bei den Innenspulen infolge ihrer kleineren Wicklungsdichte die Verlagerung der Stromfäden nach der Spulenachse zu geringer sein dürfte, so daß die berechneten $\Delta L$- und $\Delta L_{12}$-Werte wahrscheinlich eher zu groß sind. Bei den Bleispulen (Zahlentafel II) weichen zwar die $\Delta L/L$ und $\Delta L_{12}/L_{12}$ voneinander mehr ab als bei den Zinnspulen, jedoch erlaubt es die hier geringere Meßgenauigkeit des Stromverzweigungsverhältnisses, ebenfalls mit dem bei Zimmertemperatur gemessenen Induktivitätswerten zu rechnen.

### 4. Darstellung der Meßergebnisse für die Stromverzweigung und Vergleich mit den theoretischen Erwartungswerten

#### a) Vorversuche

Aus der Beschreibung der Apparatur zur Stromverzweigungsmessung (§ 2) geht hervor, welche Kontrollmessungen mit ihr ausgeführt werden mußten. Zunächst mußte festgestellt werden, ob tatsächlich die drehbaren Probespulen $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ nur das Magnetfeld der Meßschleifen $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ messen, ohne durch das um 1—2 Größenordnungen stärkere Magnetfeld der Hauptspulen $Sp_{1a}$ und $Sp_{2a}$ merklich gestört zu werden. Zu dieser Kontrollmessung waren die Verbindungen zwischen den Spulen $Sp_{1a}$, $Sp_{2a}$, $Sp_{1b}$ und $Sp_{2b}$ gelöst worden. Durch die mit flüssigem $N_2$ gekühlten Hauptspulen $Sp_{1a}$ oder $Sp_{2a}$ wurde ein Strom von 1 Amp. geschickt, und das ballistische Galvanometer wurde abwechselnd an die Probespule $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ angeschlossen. Beim Drehen der Probespulen zeigte sich anfänglich ein kleiner Ausschlag, der aber auf das magnetische Streufeld der Zuleitungsdrähte des Belastungsstromes zurückgeführt werden konnte. Nachdem diese Störungsquelle durch günstigere Verlegung der Stromdrähte beseitigt war, blieb keine Beeinflussung der beobachteten Galvanometerausschläge bzw. Teilstromstärken übrig, die mehr als einige $10^{-3}$ des Belastungsstromes betrug. So wurde z. B. in dem Stromverzweigungsdiagramm der Abb. 5 für den die Innenspule durchfließenden Teilstrom $i_2 = -0{,}001$ Amp. statt $i_2 \equiv 0$ beim Gesamtstrom $J = +0{,}500$ Amp. gemessen.

Um festzustellen, ob die bei der Berechnung der Teilstromstärke $i_1$ bzw. $i_2$ aus den ballistischen Ausschlägen $\alpha_1$ bzw. $\alpha_2$ eingehenden Umrechnungsfaktoren $c_1 = i_1/\alpha_1$ bzw. $c_2 = i_2/\alpha_2$, die durch den Windungsquerschnitt der Meßschleifen und Probespulen sowie durch den Probespulenwiderstand und die Galvanometer-Empfindlichkeit bestimmt sind, einander gleich waren, wurde in den hintereinandergeschalteten supraleitenden Spulen $Sp_{1a}$, $Sp_{1b}$, $Sp_{2a}$ und $Sp_{2b}$ ein Dauerstrom induziert, so daß exakt $i_1 = i_2$ zu setzen war. Bei der Drehung der Probespulen $Sp_{1c}$ und $Sp_{2c}$ ergaben sich dann völlig identische Ausschläge (z. B. die Meßpunkte für $i_1$, $(J_0 = +0{,}500)$ und $i_2$, $(J_0 = +0{,}500)$ beim Belastungsstrom $J = 0$ in Abb. 5), womit die durch den Bau des Apparates angestrebte Gleichheit von $c_1$ und $c_2$ bewiesen war. Diese Meßmethode besitzt den Vorzug, daß zur Eichung weder Verbindungen gelöst noch neue störende Leitungen eingeführt zu werden brauchen, und daß die Messung bei Heliumtemperaturen unter den normalen Meßbedingungen, insbesondere ohne

Änderung des temperaturabhängigen Widerstandes der Probespulen vorgenommen wird.

Mit $c_1 = c_2$ ergibt sich $J = i_1 + i_2 = c_1(\alpha_1 + \alpha_2)$ und $c_1 = J/(\alpha_1 + \alpha_2)$. Die Konstante $c$ wurde als Neigung der Geraden $J = c_1(\alpha_1 + \alpha_2)$ bestimmt. Die nur geringen Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der durchgelegten Geraden beweisen die Linearität des Ausschlages.

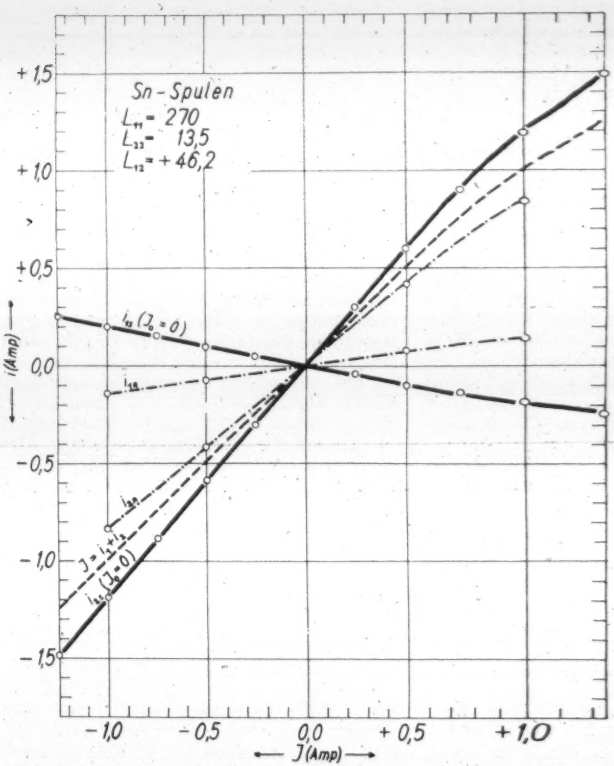



Abb. 4. Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen zwei *Sn*-Spulen im Falle 4b α). $L_{11} = 270$, $L_{22} = 13{,}5$, $L_{12} = 46{,}2\,\mu$H, Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ im supraleitenden Zustand als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.) beim Siededruck $p_{He} = 220$ Torr; $T = 3{,}16°$ abs. (ausgezogene Gerade). Die Meßpunkte für die Teilstromstärken $i_{1n}$ und $i_{2n}$ im normalleitenden Zustand als Funktion von $J$ (Amp.) beim Siededruck $p_{He} = 1$ Atm. sind durch strichpunktierte Gerade verbunden. Die Gleichung $i_1 + i_2 = J$ ist durch eine gestrichelte Gerade dargestellt.

Die vorhandene Streuung der Meßpunkte wird hauptsächlich durch vagabundierende Spannungen verursacht, die bewirken, daß zwei durch entgegengesetztsinnige Drehung der Probespulen hervorgerufene Galvanometerausschläge nicht genau entgegengesetzt gleich sind. Die zur Verfügung stehende Erdleitung war schlecht und vergrößerte diese Störspannungen noch, weshalb Apparat und Galvanometer nicht geerdet, sondern nur möglichst gut isoliert wurden.

### b) Die Stromverzweigung zwischen zwei Zinnspulen

Zunächst seien die Meßergebnisse über die Stromverzweigung zwischen zwei Zinnspulen dargestellt, wobei α) der Fall behandelt wird, daß die Spulen gleichsinnig gewickelt und verbunden sind, die Gegeninduktivität also positiv ist und demgemäß nach der v. Laueschen Theorie das Verzweigungsverhältnis $i_1/i_2 = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} - L_{12})$ erwartet wird.

α) Die Meßergebnisse für diesen Fall 4b α) sind in der Abb. 4 graphisch dargestellt, und zwar sind die gemessenen Teilstromstärken $i_1$ und $i_2$ als Funktion des zwischen −1,25 und +1,25 Amp. in Stufen von je 0,25 Amp. variierten Gesamtstromes $J$ aufgetragen. Die strichpunktierten Geraden $i_{1n}$ und $i_{2n}$ stellen die Teilströme in den bei 4,22° abs. noch normalleitenden, d. h. mit Ohmschen Widerstand behafteten *Sn*-Spulen dar. Das Neigungsverhältnis der beiden Geraden ist gleich dem Verhältnis der reziproken Widerstände; beide Geraden zueinander addiert müssen stets die unter 45° verlaufende gestrichelte Gerade $J = i_1 + i_2$ ergeben.

Erniedrigt man nun bei ausgeschaltetem Strom (Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$) den Siededruck des flüssigen *He* unter 445 Torr, entsprechend $T = 3{,}71°$ abs. (11), so werden die Spulen supraleitend. Der Dampfdruck wurde weiter bis auf 220 Torr (3,16° abs.) erniedrigt,

damit infolge ausreichender Unterschreitung der normalen ($H = 0$) Sprungpunktstemperatur die Supraleitfähigkeit auch durch die höchsten auftretenden Magnetfelder (20—30 Gauß) nicht aufgehoben wird. Nach Eintritt der Supraleitung erhält man statt der im 1. und 3. Quadrantengelegenen Geraden $i_{1a}$ des Teilstromes $i_1$ der Außenspule die Gerade $i_{1a}$, die im 2. und 4. Quadranten verläuft und damit zumindest qualitativ der Erwartung der von Laueschen Theorie entspricht, wonach dieser nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltete Teilstrom $i_1$ bei Erfüllung der Ungleichung $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ „bergauf", entgegengesetzt dem Gesamtstrom $J$ verläuft. Sind die Messungen widerspruchsfrei, so muß der Betrag des Teilstromes $i_2$ in der Innenspule größer als der Gesamtstrom $J$ werden, damit der Betrag von $i_2$, vermindert um den von $i_1$, wieder die Diagonale $J = i_1 + i_2$ ergibt. Man kann sich überzeugen, daß diese Forderung erfüllt ist, und man stellt ferner fest, daß die Kurven $i_{1a} = f_1(J)$ und $i_{2a} = f_2(J)$ innerhalb der geringen Streuung der Meßpunkte genau gerade sind, daß also entsprechend der Aussage der von Laueschen Theorie das Verzweigungsverhältnis $i_1/i_2$ unabhängig von der Stromstärke ist.

Damit erhebt sich die weitere Frage, wieweit die Neigungen der Teilstromgeraden mit den theoretischen Erwartungswerten auch quantitativ übereinstimmen. Die Messungen ergeben $i_1/J = -0{,}193 \pm 0{,}003$ und $i_2/J = +1{,}193 \pm 0{,}010$, während die von Laueschen Theorie $i_1/J = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} + L_{22} - 2L_{12}) = (13{,}5 \pm 1 - 46{,}2 \pm 2)/(270 \pm 3 + 13{,}5 \pm 1 - 92{,}4 \pm 4) = -0{,}172 \pm 0{,}023$ und $i_2/J = 1 - i_1/J = +1{,}171 \pm 0{,}023$ erwarten läßt, und es ist also auch quantitative Übereinstimmung zwischen Meßwert und Erwartungswert innerhalb der Fehlergrenzen festzustellen. Man erkennt aber, daß ein Vergleich der gemessenen und berechneten relativen Teilstromstärken kein sinnvolles Maß für die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bilden kann: denn dieselbe absolute Stromstärkenmessung, die zwischen dem gemessenen und berechneten Wert von $i_2/J$ eine relative Abweichung von 1,86 Proz. ergibt, liefert wegen $i_1/J = 1 - i_2/J$ eine relative Diskrepanz in den $i_1/J$-Werten von 12,1 Proz. Dieser

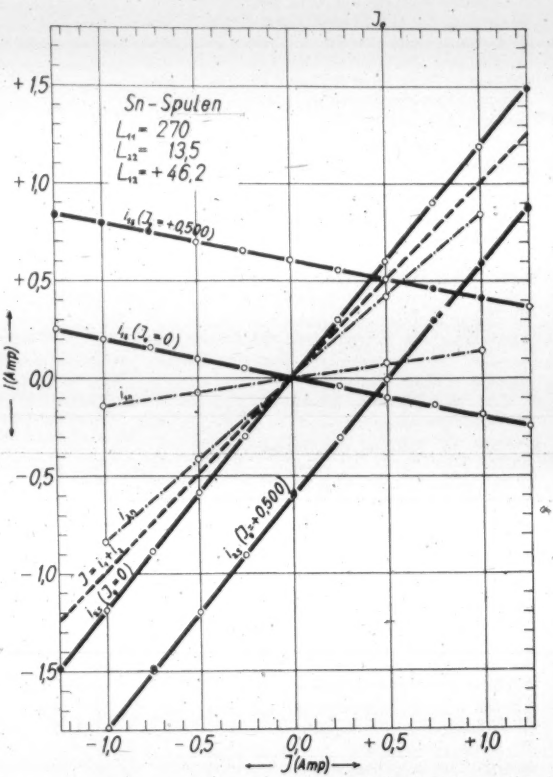



Abb. 5. Weitere Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen zwei Sn-Spulen im Falle 4 bα). $L_{11} = 270$, $L_{22} = 13{,}5$, $L_{12} = 46{,}2$ μH, Vorbelastungsstrom $J_0 = +0{,}500$ Amp., $T = 3{,}16°$ abs. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1a}$ ($J_0 = +0{,}500$ Amp.) und $i_{2a}$ ($J_0 = +0{,}500$ Amp.) als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.); Meßpunkte mit voller (o) und herabgesetzter (●) Galvanometerempfindlichkeit. Dauerstrom $J_0 = \pm 0{,}607$ Amp. Zum Vergleich eingetragen die Geraden $i_{1a}$ und $i_{2a}$ für den Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$ gemäß Abb. 4. Gestrichelte Gerade: $i_1 + i_2 = J$.

ungleichmäßigen relativen Bewertung derselben absoluten Abweichung entgeht man, wenn man dem Ziel der Arbeit entsprechend die aus den Stromstärken- und Induktivitätsmessungen berechenbare Energie mit dem Energieminimum vergleicht, das die Theorie ohne Kenntnis der Teilstromstärken berechnen läßt. Für zwei parallel geschaltete Leiter von verschwindendem Ohmschen Widerstand beträgt die aus Teilstromstärken und Induktivitäten zu berechnende Energie $E_1 = \frac{1}{2}(L_{11} \cdot i_1^2 + L_{22} \cdot i_2^2 + 2L_{12} \cdot i_1 i_2)$, das aus der Gesamtstromstärke $J$ abzuleitende Energieminimum $E_2 = J^2(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)/(L_{11} + L_{22} - 2L_{12})$. Als natürliches Genauigkeitsmaß sehen wir daher die relative Differenz $G = \frac{E_1 - E_2}{E_2}$ an, die hiernach beträgt:

$$G = \frac{(L_{11}i_1^2 + L_{22} \cdot i_2^2 + 2L_{12}i_1 i_2)(L_{11} + L_{22} - 2L_{12})}{(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)J^2} - 1.$$

Setzt man in diese Gleichung die Daten des Versuches 4b $\alpha$) ein, so erhält man eine Abweichung zwischen der gemessenen und berechneten Energie von nur $G = 0{,}67$ Proz.

Die Abb. 5 gibt ferner die Meßergebnisse für einen zweiten Versuch an, der insofern abgeändert ist, als beim Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand ein konstanter Vorbelastungsstrom $J_0 = +0{,}500$ Amp. eingeschaltet wurde. Schaltet man nach Eintritt der Supraleitfähigkeit den Vorbelastungsstrom $J_0$ aus, so bildet sich entsprechend den von Lippmann (12) aus den Maxwellschen Gleichungen für $\sigma = \infty$ abgeleiteten Gleichungen ein die Spulen $Sp_{1a}$, $Sp_{1b}$, $Sp_{2a}$ und $Sp_{2b}$ durchfließender Dauerstrom aus, derart, daß die Normalkomponente des magnetischen Flusses unverändert bleibt. Der Ringstrom beträgt nach Abb. 5 für $J = 0$ $i_{1s} = +0{,}607$, $i_{2s} = -0{,}607$ Amp.; sein Betrag ist dadurch bestimmt, daß

1. bei Eintritt der Supraleitung für $J = J_0 = +0{,}500$ Amp. der Gesamtstrom durch die Außenspule fließt ($i_{1s} = +0{,}500$, $i_{2s} = 0$), weil diese zuerst supraleitend wird (vgl. § 6), und
2. dadurch, daß die Neigungen der Geraden $i_{1s}$ und $i_{2s}$ durch Einschalten des Dauerstroms nicht verändert werden.

Man überzeugt sich auch hier, daß die die Teilstromstärken darstellenden Kurven genau Geraden sind. Im Zusammenhang mit dieser Frage wurde auch die genaue Proportionalität der Galvanometereinstellung zur Stromstärke geprüft; hierzu wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers durch einen Nebenschluß von 5 $\Omega$ etwa auf die Hälfte herabgesetzt, und man erkennt, daß die mit geringerem Galvanometerausschlag gewonnenen Meßpunkte (●) mit den bisher besprochenen Meßpunkten (○) innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze zusammenfallen. Auch dieser Versuch ergibt also

$$G = 0{,}67 \text{ Proz.}$$

$\beta$) Nach Erledigung dieses Falles 4b $\alpha$) mit Zinnspulen von $L_{11} = 270$, $L_{22} = 13{,}5$ und $L_{12} = 46{,}2\ \mu H$ wurde als Fall 4b $\beta$) derjenige untersucht, in dem die Induktivitäten dem Betrage nach unverändert, aber das Vorzeichen der

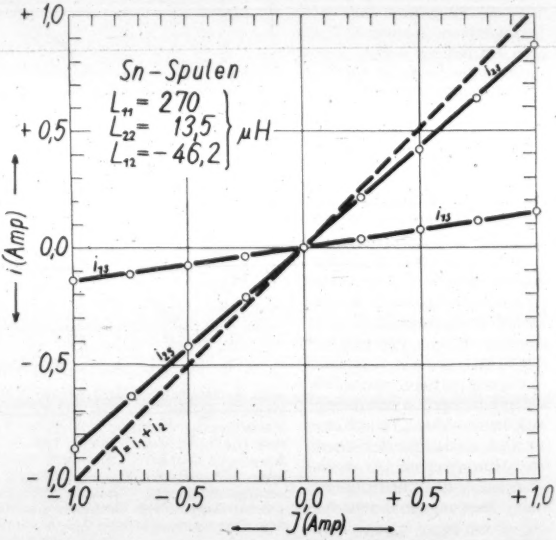



Abb. 6. Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen zwei *Sn*-Spulen im Falle 4b$\beta$). $L_{11} = 270$, $L_{22} = 13{,}5$, $L_{12} = -46{,}2\ \mu$H, Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ im supraleitenden Zustand beim Siededruck $p_{He} = 220$ Torr als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.); die Geraden $i_{1n}$ und $i_{2n}$ für den normalleitenden Zustand (Siededruck $p_{He} = 1$ Atm.; $T = 4{,}22°$ abs.) fallen zufällig mit $i_{1s}$ und $i_{2s}$ merklich zusammen und sind daher nicht besonders eingezeichnet. Gestrichelte Gerade: $i_1 + i_2 = J$.

Gegeninduktion umgekehrt ist. Dies wird erreicht, indem man die gleichsinnig gewickelten Spulen ungleichsinnig verbindet, so daß ihre Magnetfelder antiparallel verlaufen, statt parallel wie unter 4b α). Um die entgegengesetzten Enden von $L_{11}$ und $L_{22}$ verbinden zu können, müssen zwei neue *Sn*-Drähte von der Länge der Hauptspulen eingesetzt werden. Die Selbstinduktion dieser Drähte kann dann vernachlässigt werden, wenn man sie in Reihe zu der größeren Selbstinduktion ($L_{11}$) legt, also die Außenspule umpolt.

Abb. 6 zeigt die Meßergebnisse, und zwar sind wiederum die Teilstromstärken $i_1$ und $i_2$ als Funktion des nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeleiteten Gesamtstromes $J$ aufgetragen, der in Stufen von 0,25 Amp. zwischen −1,00 und +1,00 Amp. variiert wurde; der Übergang von Normal- zu Supraleitung erfolgte wieder wie in Abb. 4 ohne Vorbelastung ($J_0 = 0$), und der Siededruck betrug wieder 220 Torr ($T = 3{,}16°$ abs.). Das Verzweigungsverhältnis der Teilstromstärken $i_{1n}$ und $i_{2n}$ im normalleitenden Zustand bleibt erwartungsgemäß durch die Umpolung von $L_{11}$ innerhalb der Fehlergrenzen unverändert; die Geraden für $i_{1n}$ und $i_{2n}$ sind deshalb nicht eingezeichnet, weil sie zufällig mit den Geraden $i_{1s}$ und $i_{2s}$ so nahe übereinstimmen, daß sie bei dem Maßstab der Abb. 6 nicht unterschieden werden könnten. Man erkennt, daß die $i_{1s} = f_1(J)$ und $i_{2s} = f_2(J)$ wieder sehr genau Gerade sind, daß also das Verzweigungsverhältnis entsprechend der von Laueschen Theorie stromstärkeunabhängig ist. Auch wird zunächst qualitativ die Erwartung erfüllt, daß bei negativer Gegeninduktion wegen Nichterfüllung der Ungleichung $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ beide Teilstromstärken positiv sind, also im 1. und 3. Quadranten verlaufen. Quantitativ folgen aus den Messungen die relativen Teilstromstärken $i_1/J = +0{,}152 \pm 0{,}002$ und $i_2/J = +0{,}848 \pm 0{,}007$. Die theoretischen Erwartungswerte sind hiermit übereinstimmend $i_1/J = (L_{22} + L_{12})/(L_{11} + L_{22} + 2L_{12}) = (13{,}5 \pm 1 + 46{,}2 \pm 2)/(270 \pm 3 + 13{,}5 \pm 1 + 92{,}4 \pm 4) = +0{,}159 \pm 0{,}007$ und $i_2/J = 1 - i_1/J = +0{,}841 \pm 0{,}007$. Die Differenz zwischen der aus den Versuchsdaten berechneten Energie und dem theoretischen Energieminimum ergibt sich für 4b β) mit $G = 0{,}79$ Proz. ähnlich gut wie unter 4b α).

Dasselbe Diagramm wurde außer bei 3,16° abs. nochmals bei einer tieferen Temperatur (2,19° abs., $p_{He} = 40$ Torr) durchgemessen, um zu prüfen, ob das Verzweigungsverhältnis nicht nur unabhängig von der Stromstärke, sondern auch von der Temperatur ist. Die Meßpunkte für 2,19° fallen so nahe mit denen für 3,16° abs. zusammen, daß sie in der Zeichnung (Abb. 6) nicht besonders unterschieden werden konnten. Das Ergebnis $i_1/J = 0{,}152$, $i_2/J = 0{,}848$ ergibt wieder eine Differenz zwischen gemessener und berechneter Energie von nur

$$G = 0{,}7 \text{ Proz.}$$

### c) Die Stromverzweigung zwischen zwei Bleispulen

Um sicher zu sein, daß solche Befunde, wie z. B. die Stromstärkenunabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses, keine zufällige Eigenschaft gerade des *Sn* sind, erschien es notwendig,

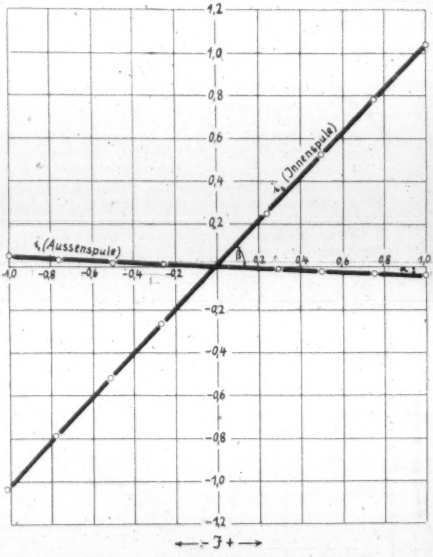



Abb. 7. Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen zwei Bleispulen im Falle 4 cα). $L_{11} = 52{,}67$, $L_{22} = 0{,}98$, $L_{12} = 3{,}58$ μH, Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$, $T = 4{,}22°$ abs. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ im supraleitenden Zustand als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.) beim Siededruck $p = 1$ Atm.

weitere Versuche mit noch einem anderen Supraleiter auszuführen und bei dieser Gelegenheit die Induktivitäten $L_{11}$, $L_{22}$ und $L_{12}$ zu variieren. Für diese Messungen empfahl sich die Wahl von Blei, weil auch dieses in größter, einen vollständigen Meißner-Effekt gewährleistender Reinheit erhältlich ist und ohne Zuhilfenahme von Fremdmetall geschweißt werden kann. Da der Sprungpunkt von *Pb* (7,3° abs.) oberhalb der normalen *He*-Siedetemperatur liegt, kann hier allerdings

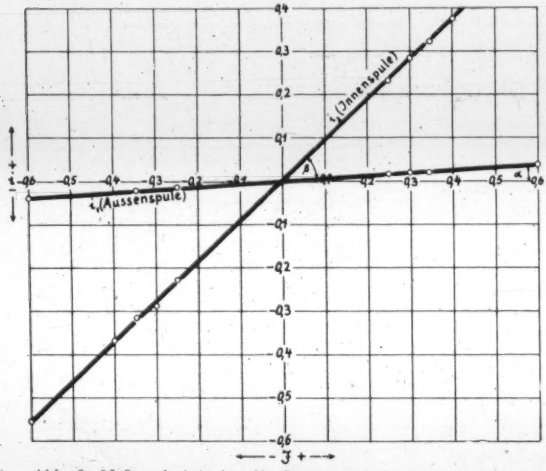



Abb. 8. Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen zwei Bleispulen im Falle 4cβ). $L_{11} = 52{,}67$, $L_{22} = 0{,}98$, $L_{12} = -3{,}58$ μH, Vorbelastungsstrom $J_0 = 0$, $T = 4{,}22°$ abs. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.) beim Siededruck $p = 1$ Atm.

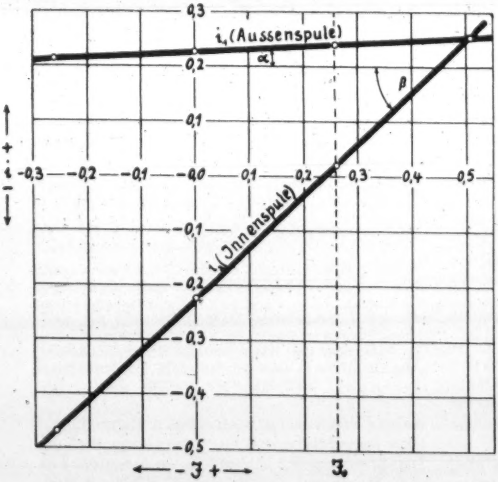



Abb. 9. Weitere Meßergebnisse für die Stromverzweigung im Falle 4cβ). $L_{11} = 52{,}67$, $L_{22} = 0{,}98$, $L_{12} = -3{,}58$ μH, Vorbelastungsstrom $J_0 = 0{,}260$ Amp., $T = 4{,}22°$ abs. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.) beim Siededruck $p = 1$ Atm. Dauerstrom $i_0 = +0{,}225$ Amp.

der Übergang von der Normalleitungs- zur Supraleitungsstromverteilung nicht wieder beobachtet werden; dafür bietet sich aber die Möglichkeit, die Stromverzweigung wesentlich tiefer unterhalb des Sprungpunktes zu untersuchen.

α) Die Meßergebnisse für den Fall 4c α), bei dem die Ströme im normalleitenden Zustand gleichgerichtete Magnetfelder erzeugen, im supraleitenden Zustand aber wegen $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ der Teilstrom $i_1$ in der größeren Außenspule „bergauf" fließen soll, sind in Abb. 7 dargestellt. Wiederum sind die Teilstromstärken $i_1$ als Funktion des nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschalteten und in Stufen von 0,25 Amp. zwischen −1,00 bis +1,00 Amp. variierten Gesamtstromes aufgetragen. Man erkennt sofort, daß erwartungsgemäß der Teilstrom $i_1$ der größeren Spule entgegengesetzt zum Gesamtstrom fließt.

Auch die Stromstärkenunabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses ist wieder ausgezeichnet erfüllt, kenntlich an der genauen Linearität der $i_{1s} = f_1(J)$ und $i_{2s} = f_2(J)$. Die Meßergebnisse liefern Zahlenwerte von $i_1/J = -0{,}0439 \pm 0{,}02$ und $i_2/J = 1{,}044 \pm 0{,}01$.

Die theoretischen Erwartungswerte sind $i_1/J = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} + L_{22} - 2L_{12}) = (0{,}98 \pm 0{,}1 - 3{,}58 \pm 0{,}5)/(52{,}67 \pm 1 + 0{,}98 \pm 0{,}1 - 7{,}16 \pm 1) = -0{,}0559 \pm 0{,}016$ und $i_2/J = 1 - i_1/J = +1{,}0559 \pm 0{,}016$. Wenn die Abweichung ein wenig größer ausfiele als bei den *Sn*-Versuchen, so wäre dies nicht verwunderlich, weil sowohl die Messung des sehr kleinen Außenstromes wie die der kleineren *L*-Werte nicht mit gleicher relativer Genauigkeit ausführbar erscheinen wie bei den größeren *Sn*-Spulen. Die Abweichung zwischen der gemessenen Energie und dem theoretischen Energieminimum ist aber tatsächlich mit $G = 0{,}0$ Proz. nicht größer als bei dem entsprechenden Versuch 4b α).

Der Übergang zu dem Versuch mit negativer statt positiver Gegeninduktion und damit zum Fall 4c β) wurde durch Verbindung der benachbarten Spulenenden bewerkstelligt; denn der

Unstand, daß bei *Pb* Innen- und Außenspule entgegengesetztes Gewinde tragen, erforderte zur Erzielung positiver Gegeninduktion kreuzweise verbundene Spulenenden. In diesem Fall wurden wieder zwei Versuchsreihen ausgeführt, von denen die erste ohne, die zweite mit einem Vorbelastungsstrom $J_0$ ausgeführt wurde. Die Meßergebnisse der ersten Serie sind in Abb. 8 wieder so dargestellt, daß die relativen Teilstromstärken als Funktion des in ungleichmäßigen Stufen zwischen $-0{,}6$ und $+0{,}6$ Amp. variierten Gesamtstromes aufgetragen sind. Die durchweg linearen Funktionen $i_{1s}/J$ und $i_{2s}/J$ liegen erwartungsgemäß wie beim entsprechenden *Sn*-Spulenversuch mit negativer Gegeninduktion wegen Nichterfüllung der Ungleichung $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ im ersten und dritten Quadranten; die Messungen liefern die Zahlenwerte $i_1/J = +0{,}063_2 \pm 0{,}002$ und $i_2/J = +0{,}93_6 \pm 0{,}010$, während die von Laue sche Theorie $i_1/J = (L_{22} + L_{12})/(L_{11} + L_{22} + 2L_{12}) = (0{,}98 \pm 0{,}1 + 3{,}58 \pm 0{,}5)/(52{,}67 \pm 1 + 0{,}98 \pm 0{,}1 + 7{,}16 \pm 1) = +0{,}0750 \pm 0{,}0098$ und $i_2/J = 1 - i_1/J = +0{,}925 \pm 0{,}0098$ erwarten läßt. Auch hier tritt kein die Fehlergrenzen überschreitender Unterschied zwischen gemessener und berechneter Stromverzweigung auf. Energetisch beträgt die Abweichung $G = 1{,}1$ Proz.

Die zweite Variante dieses Versuches 4c $\beta$) mit *Pb*-Spulen von negativer Gegeninduktion besteht, wie oben erwähnt, in der Einschaltung eines Vorbelastungsstromes $J_0 = +0{,}260$ vor dem Einhebern des flüssigen Heliums. Die Meßergebnisse für die Abhängigkeit der Teilstromstärken von einer Änderung des Belastungsstromes $J$ zwischen $-0{,}26$ und $+0{,}51$ Amp sind in Abb. 9 dargestellt, und man erkennt, daß in Analogie zum Vorbelastungsversuch 4b $\alpha$) mit *Sn*-Spulen beide Geraden $i_1 = f_1(J)$ und $i_2 = f_2(J)$ parallel zu sich selbst verschoben sind, derart, daß für $J = J_0$ wieder fast der gesamte Strom durch die Außenspule fließt ($i_{2s} \approx 0$). Die relativen Teilstromstärken wurden zu $i_1/J = +0{,}064_1$ und $i_2/J = +0{,}93_6$ gemessen; der Zahlenwert für $i_1/J$ ist um nur $+1{,}5$ Proz. größer als bei der vorigen Meßreihe, und die Werte für $i_2/J$ sind identisch.

### d) Die Stromverzweigung zwischen einer Zinn- und einer Bleispule

Die bisher beschriebenen Versuche über die Stromverzweigung zwischen zwei Zinn- oder zwei Bleispulen haben die von Laue sche Theorie innerhalb einer Fehlergrenze bestätigt, die durch die wegen unzureichender Definition bedingte Unsicherheit der Induktivitäten gegeben ist. Die Annahme dieser Theorie, daß die Stromverzweigung lediglich durch die unendlich gute Leitfähigkeit der Supraleiter ohne Einwirkung anderer Faktoren, wie z. B. spezifischer Ordnungsenergien bestimmt wird, würde sich noch genauer durch eine Differenzmethode prüfen lassen, falls diese die Unsicherheiten der Induktivitätsmessungen eliminiert. Hierzu kann man z. B. eine der beiden Spulen des *Sn*-Apparates abwickeln und das frei gewordene Gewinde mit Bleidraht derselben Stärke ausfüllen. Stellt man nun durch Messung der Stromverzweigung zwischen *Sn* und *Pb* dasselbe Verzweigungsverhältnis wie zwischen *Sn* und *Sn* fest, so ist der Schluß auf die Unabhängigkeit der Stromverzweigung vom Material des Supraleiters entsprechend der Genauigkeit der Teilstromstärkenmessung auf etwa $\pm 1$ Proz. sicher, während der Vergleich der *Sn*-*Sn*-Meßwerte (4b) und *Pb*-*Pb*-Meßwerte (4c) mit den Erwartungswerten der von Laueschen Theorie diesen Schluß nur mit einer vielfachen Unsicherheit liefert, weil hierbei sowohl die Fehler der Stromverzweigungsmessung wie der Induktivitätsmessungen eingehen.

Der Versuch wurde praktisch so ausgeführt, daß die innere Spule des *Sn*-Apparates zunächst abgewickelt und dann mit *Pb*-Draht bewickelt wurde. Die Meßschleife $Sp_{2b}$ blieb mit *Sn*-Draht bewickelt, um von vornherein jede Möglichkeit einer auch nur minimalen Änderung des Empfindlichkeitsfaktors $i_2/\alpha_2$ auszuschließen. Die Innen- und Außenspule waren wie bei dem *Sn*-*Sn*-Versuch 4b $\alpha$) gleichsinnig verbunden, die Gegeninduktivität also positiv.

Bei den Messungen am System *Sn*-*Pb* wurde die Stromstärke wiederum in Stufen von 0,25 Amp. zwischen $-1{,}25$ und $+1{,}25$ Amp. variiert, und ein vor Eintritt der Supraleitfähigkeit des *Sn* eingeschalteter Vorbelastungsstrom ($J_0 = -0{,}25$ Amp.) diente zur Erzeugung eines die Supraleitfähigkeit beider Spulen kontrollierenden Ringstromes. Die Meßergebnisse sind durch die ausgezogene Kurve der Abb. 10 wiedergegeben. Es wurden Geraden erhalten, die denen im analogen *Sn*-*Sn*-Verzweigungsversuch, dargestellt durch die gestrichelten, der Abb. 4 entnommenen Geraden offenbar recht genau parallel verlaufen. Die Meßwerte ergeben $i_1/J = -0{,}196$, $i_2/J = 1{,}196$ und lassen erkennen, daß nach Auswechslung der inneren *Sn*-Wicklung durch eine *Pb*-Wicklung die Teilstromstärke $i_1/J$ innerhalb von 1,1 Proz. unverändert geblieben ist, der genauer meßbare Strom $i_2/J$ sogar innerhalb von 0,3 Proz.; hieraus darf man schließen, daß entsprechend den Vorstellungen der von Laueschen Theorie die Supraleiter *Sn* und *Pb* keine oder zumindest keine verschiedene stromabhängige Ordnungsenergie besitzen.

Bei diesen Versuchen am System *Sn-Pb* beobachtet man im Gegensatz zu denjenigen an *Sn-Sn* (Abb. 5) und *Pb-Pb* (Abb. 7), daß ein vor Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschalteter Vorbelastungsstrom $J_0$ nach deren Eintritt nicht ausschließlich durch die Außenspule fließt. Die Erklärung für dies unterschiedliche Verhalten von $J_0$ soll im folgenden Abschnitt gegeben werden.

### 5. Allgemeine Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei der Darstellung der Stromverzweigungsmeßergebnisse ist gezeigt worden, daß die v. Laue sche Theorie der Stromverzweigung in parallel geschalteten Supraleitern durch die Versuche innerhalb der Meßfehlergrenzen ohne systematische Abweichungen bestätigt wird. Die Differenzen zwischen dem theoretischen Energieminimum und der aus den Versuchsdaten berechneten magnetischen Energie überschreiten im allgemeinen 1 Prozent nicht (Mittelwert $\overline{G} = 0{,}6$ Proz.).

Insbesondere hat es sich gezeigt, daß das Stromverzweigungsverhältnis von der Stärke des Gesamtstromes unabhängig ist, daß also die in den beiden Spulen fließenden Teilstromstärken streng lineare Funktionen der Gesamtstromstärke sind. Auch aus diesem Umstand kann ebenso, wie aus der genau parallelen Verschiebung der Teilstromgeraden durch einen superponierten Dauerstrom darauf geschlossen werden, daß keine stromabhängige Ordnungsenergie im Supraleitungszustand existiert. Die Verteilungsformeln beruhen nämlich in ihrer allgemeinen Ableitung lediglich auf zwei Annahmen:

1. die Energie ist eine quadratische Funktion aller Stromstärken,
2. es gilt das Prinzip der kleinsten Wirkung.

Existierte dagegen eine Ordnungsenergie, so hätte man diese wegen ihrer Abhängigkeit vom Betrag, nicht aber der Richtung der Ströme als Funktion der geraden Potenzen der Teilstromstärken anzusetzen:

$$E_{\text{ordn}} = \tfrac{1}{2}\,(a_\alpha i_\alpha^2 + b_\alpha i_\alpha^4 + c_\alpha i_\alpha^6 + \cdots).$$

Wäre nun der Koeffizient $a_\alpha$ des quadratischen Gliedes von Null verschieden, so würde wegen der Form der magnetischen Energie

$$E_{\text{magn}} = \tfrac{1}{2}\,(L_{11} i_1^2 + L_{12} i_1 i_2 + L_{22} i_2^2)$$

die Stromverzweigung z. B. statt durch $L_{11}$ durch $L_{11} + a_1$ und statt durch $L_{22}$ durch $L_{22} + a_2$ bestimmt werden. Mit derselben Sicherheit, mit der eine Differenz zwischen den durch Induktivitätsmessungen einerseits und Stromverzweigungsmessungen andererseits ermittelten Selbstinduktionen ausgeschlossen werden kann, läßt sich daher auch die Existenz einer vom Quadrat der Teilstromstärken abhängigen Ordnungsenergie verneinen. Noch genauer lassen die oben beschriebenen Messungen eine von den höheren Potenzen der Stromstärken abhängige Ordnungsenergie ausschließen, denn eine endliche Größe der Koeffizienten von $i_\alpha^4$, $i_\alpha^6$ ... würde zur Folge haben müssen, daß die Teilstromstärken nicht länger streng lineare Funktionen der Gesamtstromstärken sind, im Gegensatz zu den geradlinigen Interpolationen der in Abb. 4—10 dargestellten Meßergebnisse.

Gegenüber diesen grundsätzlichen Fragen erscheint die früher immerhin vielleicht als Belastung der von Laueschen Theorie angesehene Frage, ob es tatsächlich gelingt, einen „bergauf", entgegen dem Gesamtstrom, fließenden Teilstrom zu erzeugen, als von geringerer Wichtigkeit. Der gelungene Versuch verdient trotzdem als Beweis für die allgemeine Gültigkeit der Wechselstromgesetze Beachtung.

Weitere wichtige Aufschlüsse scheinen die Stromverzweigungsversuche zum Thema der Stromverdrängung in Supraleitern zu liefern. Bei dem mit positiver Gegeninduktion am System *Sn-Sn* [Fall 4b $\alpha$), Abb. 4] und mit negativer Gegeninduktion am System *Pb-Pb* [Fall 4c $\beta$), Abb. 9] ausgeführten Messungen wurde vor Eintritt der Supraleitfähigkeit ein Vorbelastungsstrom $J_0$ eingeleitet, von dem nach der Diskussion der Sizooschen Versuche (1) durch von Laue (2) [vgl. auch Meißner (13)] zu erwarten war, daß er sein Verzweigungsverhältnis beim Übergang in den Supraleitungszustand nicht ändern würde. Tatsächlich wird aber in beiden Fällen beobachtet, daß sich das zunächst durch den Quotienten der Ohmschen Widerstände bestimmte Verzweigungsverhältnis bei der Durchschreitung der Übergangstemperatur ändert, und zwar verlagert sich der gesamte Strom in beiden Fällen vollständig in die Außenspule, während die Innenspule praktisch stromlos wird.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich zwanglos aus einer Betrachtung des Abkühlungsvorganges. Während die Innenspule durch die beiden Trolitulzylinder $Sp_{1a}$ und $Sp_{2a}$ (Abb. 2) thermisch weitgehend isoliert ist, grenzt die auf $Sp_{1a}$ aufgewickelte Außenspule (ebenso wie die beiden Meßschleifen) frei an das flüssige Helium. Wird nun zur Unterschreitung des Sprungpunktes die Siedetemperatur des flüssigen Heliums erniedrigt, so sinkt deshalb die Temperatur und damit der elektrische Widerstand der Außenspule schneller als der der Innenspule. Dementsprechend nimmt die Teilstromstärke $i_1$ in der zunehmend besser leitenden Außenspule

auf Kosten von $i_2$ zu; wird schließlich die Außenspule vor der Innenspule supraleitend, so verlagert sich beim Durchlaufen der Sprungkurve im Einklang mit dem Ohmschen Gesetz der gesamte Strom in die Außenspule und friert hier nach völligem Verschwinden des Ohmschen Widerstandes ein, da jetzt entsprechend der Lippmannschen (12) Ableitung $B_n = 0$ wird. Diese zeitliche Unveränderlichkeit des magnetischen Flusses bewirkt ferner, daß sich die Stromverteilung nicht mehr ändern kann, z. B. dann, wenn kurz nach der Außenspule auch die Innenspule supraleitend wird.

Ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Erklärung bildet die Verteilung des Vorbelastungsstromes zwischen einer äußeren *Sn*- und einer inneren *Pb*-Spule (Fall 4d). Hier sollte sich der Vorbelastungsstrom $J_0$ nicht völlig in die supraleitend werdende äußere *Sn*-Spule verlagern, weil die innere Spule wegen ihrer Bleiwicklung zuerst supraleitend wird. Die Versuchsergebnisse (Abb. 10) entsprechen dieser Erwartung. Daß nicht umgekehrt der gesamte Vorbelastungsstrom durch die Innenspule fließt, rührt daher, daß in Serie zu dieser Bleispule der Zinndraht der Meßschleife $Sp_{2b}$ geschaltet ist.

Bei den Sizooschen Versuchen (1) hat sich die Verzweigung des Vorbelastungsstromes bei Eintritt der Supraleitung nicht geändert, weil sich die beiden nebeneinander stehenden *Sn*-Schleifen gleichschnell abkühlen konnten. Auch diese Beobachtung steht offenbar im Einklang mit der obigen Erklärung.

Es ist damit gezeigt worden, daß in gewissen Fällen ein Meißner-Ochsenfeld-Effekt als kombinierter thermisch-elektromagnetischer Vorgang allein aus der Maxwellschen Theorie gedeutet werden kann; indessen kann dieser „Außenkühlungseffekt" keineswegs den magnetischen, in Widerspruch mit der Maxwellschen Theorie befindlichen Meißner-Ochsenfeld-Effekt erklären. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse dieser Stromverzweigungsversuche in engem Zusammenhang zur Stromverdrängung stehen, wie sie ein nach Eintritt der Supraleitung durch einen Supraleiter durchgeleiteter Strom erfährt. Bezeichnet man nämlich den durch einen unendlich langen dünnen Draht fließenden Strom mit $i_1$, und fließt parallel hierzu durch einen koaxialen sehr dünnen Hohlzylinder der Strom $i_2$, so gilt $L_{12} = L_{22}$, wie von Laue (14) durch Koeffizientenvergleichung zwischen der gesamten magnetischen Energie $A\,(i_1 + i_2)^2 + Bi_1^2$ und denen der allgemeinen Formel

$$E_{magn} = \tfrac{1}{2}\,(L_{11} i_1^2 + L_{22} i_2^2 + 2 L_{12} i_1 i_2)$$

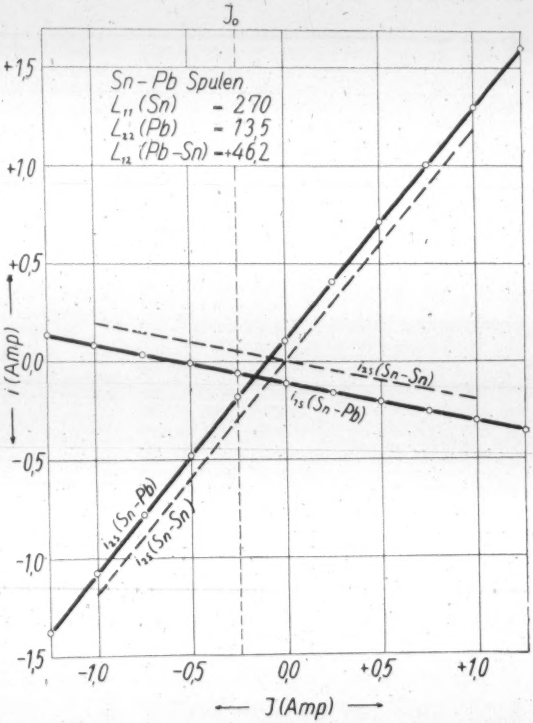



Abb. 10. Meßergebnisse für die Stromverzweigung zwischen einer *Sn*- und einer *Pb*-Spule im Falle 4d). $L_{11}$ (*Sn*) = 270, $L_{22}$ (*Pb*) = 13,5, $L_{12} = +46{,}2\ \mu$H, Vorbelastungsstrom $J_0 = -0{,}250$ Amp. Dargestellt sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ als Funktion der nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteten Gesamtstromstärke $J$ (Amp.) beim Siededruck $p_{He} = 220$ Torr; $T = 3{,}16°$ abs. (ausgezogene Kurve), Dauerstrom $i_0 = +0{,}110$ Amp. Zum Vergleich sind die Teilstromstärken $i_{1s}$ und $i_{2s}$ im Falle 4bα) (Abb. 4) eingetragen, bei dem unter gleichen geometrischen Abmessungen beide Spulen aus *Sn* bestanden und bei dem $J_0 = 0$ war.

bewiesen hat. Da somit $L_{22} - L_{12}$ null wird, verschwindet nach den von uns bestätigten Stromverzweigungsformeln $i_1$, und der Gesamtstrom wird lediglich von $i_2$ getragen, fließt also als Oberflächenstrom.

### 6. Zusammenfassung

Die Aussage der Kirchhoffschen Regeln, wonach sich ein Gleichstrom $J$ auf parallel geschaltete Ohmsche Widerstände $R_1$, $R_2$, $R_3$ mit Teilstromstärken $i$ gemäß $i_1 : i_2 : i_3 \ldots = {}^1/_{R_1} : {}^1/_{R_2} : {}^1/_{R_3} \ldots$ verteilt ($i_1 + i_2 + i_3 \ldots = J$), wird mathematisch unbestimmt, falls die Widerstände verschwinden, wie es bei Eintritt der Supraleitung der Fall ist. Nach einer von M. von Laue ausgearbeiteten Theorie sollen dann die Stromverzweigungsverhältnisse durch die induktiven Widerstände bedingt sein, und zwar soll speziell für zwei parallel geschaltete Supraleiter mit den Selbstinduktionen $L_{11}$ und $L_{22}$ und der Gegeninduktion $L_{12}$ gelten $i_1/i_2 = (L_{22} - L_{12})/(L_{11} - L_{12})$.

Diese Theorie wird aus drei Gründen (§ 1) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen:

1. weil bei Erfüllung der Ungleichung $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ das Verzweigungsverhältnis $i_2/i_1$ negativ wird, der Teil $i_1$ also entgegengesetzt dem Gesamtstrom $J = i_1 + i_2$ „bergauf" fließen sollte,
2. weil ein Vergleich der Meßergebnisse mit den theoretisch zu erwartenden Werten die Frage der Existenz einer stromabhängigen Ordnungsenergie in Supraleitern zu entscheiden erlaubt, und
3. weil die Meßergebnisse zur Deutung der magnetischen Eigenschaften der Supraleiter, wie des Abschirm- und des Meißner-Ochsenfeld-Effekts beitragen können.

In § 2 wird das Prinzip dargestellt, nach dem es gelingt, ohne Unterbrechung der supraleitenden Kreise durch Amperemeter von endlichen Ohmschen Widerständen die Teilstromstärken einzeln und absolut aus ihrer magnetischen Wirkung zu bestimmen, obwohl wegen der hohen Gegeninduktion ($L_{11} > L_{12} > L_{22}$) die Spulen weitgehend gemeinsame Magnetfelder haben müssen. Die Beschreibung der Apparatur wird durch eine Diskussion der Fehlerquellen ergänzt. Darauf (§ 3) wird die Messung der Selbst- und Gegeninduktivitäten der verwendeten verschieden großen *Sn*- und *Pb*-Spulen mit Diskussion der Fehlergrenzen beschrieben, während eine Berechnung dieser Induktivitäten aus ihren Dimensionen ihre eventuelle Änderung bei Eintritt der Supraleitfähigkeit abschätzen und berücksichtigen läßt. Der folgende Abschnitt (§ 4) bringt eine Darstellung der Meßergebnisse über die Verzweigung des Gleichstromes zwischen zwei *Sn*-, zwischen zwei *Pb*- und zwischen einer *Sn*- und einer *Pb*-Spule, sowohl bei positiver wie bei negativer Gegeninduktion. Bei Erfüllung der Ungleichung $L_{11} > L_{12} > L_{22}$ fließt erwartungsgemäß der Teilstrom durch die größere Spule „bergauf", und die von Lauesche Theorie wird quantitativ bestätigt. Die Abweichung zwischen der aus den Versuchsdaten berechenbaren magnetischen Energie und dem theoretischen Energieminimum bleibt meist unter 1 Proz. Insbesondere zeigt sich das Verzweigungsverhältnis unabhängig von der Stromstärke und von superponierten Dauerströmen.

In der Diskussion der Versuchsergebnisse (§ 5) kann hieraus abgeleitet werden, mit welcher Genauigkeit die Existenz einer stromabhängigen Ordnungsenergie auszuschließen ist. Besonders besprochen wird die Erscheinung, daß sich ein vor Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeleiteter Vorbelastungsstrom $J_0$ bei Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig in die Außenspule verlagert, was durch die raschere Abkühlung der Außenspule und dementsprechend rascheres Absinken ihres Widerstandes sowie anschließendes „Einfrieren" dieser Strombahnen in Einklang mit den Maxwellschen Gleichungen ($\dot{B}_n = 0$) erklärt werden kann. Dieser thermische „Außenkühlungseffekt" führt zu einer Herausdrängung des Magnetfeldes ähnlich der beim Meißner-Ochsenfeld-Effekt, der als magnetischer Effekt in Widerspruch mit den Maxwellschen Gleichungen gedeutet wird. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die bestätigten Stromverzweigungsformeln auch die Stromverdrängung erklären, die ein nach Eintritt der Supraleitung eingeschalteter Gleichstrom erfährt.

Für zahlreiche Anregungen und Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. M. v. Laue sehr zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Dr. J. Kramer für seine Hilfe bei den Stromverzweigungsmessungen. Den Herren Technischem Sekretär K. Wacker und Ingenieur F. Langer danken wir für ihre Hilfe beim Verflüssigen und Überhebern des flüssigen Heliums sowie für die Herstellung der Apparatur.

### Literaturverzeichnis

1) G. I. Sizoo, Dissertation. Leiden 1926.
2) M. v. Laue, Physik. Zeitschr. **33**, 793, 1932. Sitz. Ber. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin XX, 1937.
3) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **37**, 700, 1936.
4) E. B. Rosa und F. W. Grover, Bull. Bur. Stand. **8**, Nr. 1, 1912.
5) A. Esau, Jahrb. drahtl. Telegr. **5**, 378, 1912.
6) J. C. Maxwell, Elektrizität und Magnetismus, Bd. II, § 678. Berlin 1883.
7) F. H. Havelock, Phil. Mag. **15**, 339, 1908.

8) R. Kirchhoff, Pogg. Ann. **121**, 551, 1864.
9) M. Wien, Wied. Ann. **53**, 928, 1894.
10) G. Zickner, Arch. f. Elektrotechn. **19**, 49, 1927.
11) W. Meißner und B. Voigt, Ann. Phys. **7**, 900, 1930.
12) G. Lippmann, C. R. **168**, 73, 1919.
13) W. Meißner, Elektronenleitung; in: Handbuch der experimentellen Physik von W. Wien und F. Harms, Bd. XII, 2, S. 252 ff., Leipzig 1935.
14) M. v. Laue, Ann. d. Phys. (im Erscheinen).

Berlin-Charlottenburg, Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

*(Eingegangen 24. Juli 1941)*

## Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in $10^{-9}$ des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1 000,000 000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

| 1 | 2 | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| Tag | 1941 Juli | Tag | 1941 Juli |
| 1. | + 4 | 17. | − 15 |
| 2. | − 5 | 18. | + 5 |
| 3. | + 14 | 19. | − 6 |
| 4. | + 3 | 20. | — |
| 5. | + 8 | 21. | − 14 |
| 6. | — | 22. | − 5 |
| 7. | + 21 | 23. | + 13 [1] |
| 8. | + 12 | 24. | + 13 |
| 9. | + 16 | 25. | + 10 |
| 10. | + 7 | 26. | — [2] |
| 11. | + 7 | 27. | — |
| 12. | 0 | 28. | + 9 |
| 13. | — | 29. | + 10 |
| 14. | + 17 | 30. | — [3] |
| 15. | + 14 | 31. | + 12 |
| 16. | + 13 | | |

[1]) Ab 23. Juli übernahm an Stelle der Quarzuhr VII die Quarzuhr IV die Lieferung der Normalfrequenz.
[2]) Emission ausgefallen.
[3]) Nicht aufgenommen, Spannungsschwankungen am Sender.

Berlin-Charlottenburg, den 7. Aug. 1941.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abt. II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

## Temperaturabhängigkeit von Viskosität, dielektrischer Relaxation und der Platzwechselvorgänge in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten

Von W. Holzmüller

### 1. Einleitung

Ein wesentliches Ziel der naturwissenschaftlichen Forschung der letzten Jahre war die Zurückführung der charakteristischen Eigenschaften jedes Stoffes auf molekulare und atomare Erscheinungen. Während der Newtonsche Ansatz für das viskose Fließen, das Hookesche Gesetz und die Rechnungen Maxwells zur Erklärung des Relaxationsverhaltens plastisch-elastischer Körper sowie die sämtlichen aus diesen Ansätzen abgeleiteten Folgerungen von einer Physik des Kontinuums ausgehen, ist zur Veranschaulichung des Temperaturverhaltens sowie zur Erklärung der Nachwirkungserscheinungen das molekulare Verhalten der Stoffe maßgebend. Wir wissen, daß die Moleküle bzw. Atome durch verschiedene Kräfte in verwickelter Weise miteinander gekoppelt sind, und daß diese Kräfte im festen Zustand gegenüber der flüssigen Phase wesentlich überwiegen. Deshalb beziehen sich die folgenden Betrachtungen im wesentlichen auf den amorphen, festen Körper.

Die elementaren Bausteine der Körper sind auf bestimmte Lagen festgelegt, die durch Minima der potentiellen Energie gegenüber der Nachbarschaft ausgezeichnet sind (Fig. 1). Um diese Ruhepunkte führen die Teilchen Wärmeschwingungen mit verschiedener Amplitude aus, die gelegentlich so groß sein kann, daß ein Maximum potentieller Energie überschritten und eine neue Lage eingenommen wird.

Es lassen sich so die durch die Begriffe: Viskosität, Diffusion, dielektrische Verluste, Ionenleitfähigkeit, paramagnetische und akustische Relaxation bestimmten Erscheinungen auf Platzwechselvorgänge zurückführen.

Ändern wir die auf jedes Teilchen wirkenden Kräfte, etwa dadurch, daß wir den Körper in ein elektrisches Feld bringen, oder lassen wir eine äußere mechanische Kraft einwirken, dann wird eine gewisse Zeit verstreichen, bis sich ein der neuen Kräfteverteilung im Körper entsprechendes Gleichgewicht bis auf den $e$ten Teil eingestellt hat. Aus den Rechnungen von Kronig[1]) folgt, daß eine derartige Gleichgewichtseinstellung nach einer Exponentialfunktion erfolgt und daß durch Einführung von

[1]) R. de L. Kronig, Physik. Zeitschr. **39**, 823, 1938.

einer, zwei oder mehreren Relaxationszeiten der beobachtete Vorgang beschrieben werden kann.

In Flüssigkeiten sind die Maxima und Minima potentieller Energie viel schwächer ausgebildet, so daß eine Rotation bzw. Translation der Moleküle gegenüber ihrer Nachbarschaft nur wenig gehemmt ist. Wie Debye[2]) zeigte, ist die Behinderung der freien Drehbarkeit und die Festlegung der Moleküle auf bestimmte Lagen, die eine quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten andeuten, durch Energiebeträge von der Größenordnung weniger $kT$ bedingt ($k$ Boltzmann-Konstante, $T$ abs. Temperatur). Da die mittlere Energie für jedes Molekül einige $kT$ beträgt, ist die Überschreitung der Maxima potentieller Energie in der Flüssigkeit schon nach wenigen Wärmestößen wahrscheinlich. Während wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit[3]) die Rotationsbewegung bei dem Vorhandensein bevorzugter Lagen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes untersucht haben, sollen in dieser Ergänzung Translationsbewegungen und vor allem die Temperaturabhängigkeit von Platzwechselvorgängen betrachtet werden.

## 2. Einfluß einer mechanischen Beanspruchung speziell einer Scherkraft auf die Gleichgewichtsverteilung

Beim Anlegen einer Scherkraft an einen Festkörper beobachten wir eine dem Hookeschen Gesetz gehorchende augenblickliche Verschiebung der Schwingungsmittelpunkte sämtlicher Teilchen in Richtung der wirkenden Kraft:

$$\gamma_a = \frac{S}{G}. \qquad (1)$$

In Gleichung (1) bedeutet $\gamma_a$ die augenblickliche Verschiebung gegenüber einer um 1 cm entfernten Schicht, $S$ die Spannung (Kraft pro cm²) und $G$ den Schermodul. Dieser weicht von dem für amorphe Körper gewöhnlich angegebenen und durch langdauernde Messungen empirisch bestimmten Wert ab. $G$ bedeutet hier den bei sehr schneller Verformung oder bei sehr tiefen Temperaturen bestimmten Schubmodul, bei dessen Messung Fließvorgänge vollständig ausgeschlossen wurden und der deshalb in erster Näherung als temperaturunabhängig betrachtet werden darf. Nach der augenblicklichen (in etwa $10^{-9}$ sec) eingetretenen rein elastischen Verformung beobachten wir ein erst schnelles, dann langsamer werdendes Fließen, für das wir im Einklang mit den Untersuchungen von Houwink[4]) und Mark[5]) folgende Vorstellungen zugrunde legen.

Eine Bewegung der elementaren Bausteine in Richtung der äußeren Kraft geschieht durch Überschreiten zahlreicher Maxima der potentiellen Energie. Erst durch Zusammenwirken von Wärmebewegung und äußerer Spannung $S$ ist ein Fortschreiten möglich. $S$ verändert die potentielle Energie $U$ der einzelnen Teilchen[6]) gegenüber ihrer Umgebung und damit die Besetzungszahl der möglichen Lagen im Gleichgewicht. An Stelle der ausgezogenen Kurve in Fig. 1 gilt jetzt etwa die gestrichelte Kurve für die potentielle Energie. Dabei werden die Übergänge über ausgeprägte Potentialmaxima besonders selten sein und sind dann durch große Relaxationszeiten ausgezeichnet. Eine äußere zeitlich konstante Spannung wird sich nach einiger Zeit besonders auf diese Platzwechsel auswirken, während sich die anderen schon ausgeglichen haben. Eine Temperaturerhöhung wirkt im Sinne einer Verkürzung der Relaxationszeiten, so daß z. B. Gleichgewichtseinstellungen bei höheren Temperaturen viel schneller verlaufen und sich die Erscheinung der Thermorückfederung, die bei tiefen Temperaturen sehr langsam erfolgt, zwangsläufig erklärt.

## 3. Temperaturabhängigkeit von Platzwechselerscheinungen

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit $W_{M,m}$ eines Platzwechsels, der die Überschreitung einer Potentialschwelle $U_M - U_m$ zur Voraussetzung hat, berechnen. Wir betrachten unseren Körper als Summe zahlreicher Oszillatoren, wobei die Verteilung der Wärmeenergie auf die einzelnen Oszillatoren dem Boltzmannschen Ansatz gehorcht. Die Wahrscheinlichkeit $W_{M,m}$, daß ein Oszillator eine größere Wärmemenge als $U_M - U_m$ besitzt, ergibt sich als Verhältnis der Zahl der

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 193, 1935.

3) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **41**, 499, 1940.

4) R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden und Leipzig 1938.

5) H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose. Berlin 1932.

6) Die hier betrachteten Teilchen müssen keineswegs mit den Molekülen identisch sein, handelt es sich doch bei makromolekularen Substanzen meist um Platzwechsel einzelner Teile des Moleküls, was z. B. besonders im Fall dielektrischer Verluste gilt, während bei plastischer Verformung auch größere Teile des Körpers, z. B. mehrere Moleküle, gemeinsam ihre Lage gegenüber der Umgebung verändern können. Da im letzteren Fall sehr viele Haftstellen und Bindungsmechanismen auf einmal zu überwinden sind, ergeben sich beträchtliche Energiebeträge und damit sehr lange Relaxationszeiten. Die Potentialschwellen können pro Fadenmolekül den Betrag von 100 $kT$ ($T$ etwa 300° abs.) erreichen, wenn wir das Molekül bis zum Zerreißen beanspruchen.

Zustände, die diese Eigenschaft besitzen, zur Gesamtzahl:

$$W_{M,m} = \frac{\int_{U_m}^{\infty} e^{-\frac{U}{kT}} \cdot dv}{\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{U}{kT}} \cdot dv} \qquad (2)$$

($dv$ Volumenelement des Phasenraumes). Da die Verteilung der Wärmeenergie wegen der Gültigkeit des Äquipartitionstheorems auf den Koordinaten- und Impulsraum gleichmäßig erfolgt, können wir in Gleichung (2) $dv$ durch $dx$ ersetzen, wobei $x$ mit der Richtung der wirkenden Spannung $S$ zusammenfallen möge. Die Integration der Gleichung (2) gelingt bei Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Energie $U$ und der Koordinate $x$.

Wegen der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes nimmt bei kleinen Abweichungen vom Schwingungsmittelpunkt die Kraft proportional dem Abstand zu, was eine anfängliche Zunahme der potentiellen Energie mit dem Quadrat des Abstandes bedeutet. Dieses Gesetz gilt jedoch keineswegs für größere Abweichungen vom Schwingungsmittelpunkt. Wenn man seine Gültigkeit bis zum benachbarten Maximum der potentiellen Energie ausdehnt, dann bedeutet das

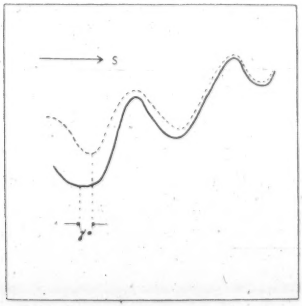



Fig. 1. Potentielle Energie eines Teilchens längs eines Weges mit und ohne äußere Spannung S.

im Maximum der potentiellen Energie eine gänzlich sinnlose plötzliche Umkehr der Kraftrichtung. Wir müssen vielmehr annehmen, daß von einer gewissen Entfernung vom Schwingungsmittelpunkt an die Zunahme der rücktreibenden Kraft kleiner wird, bis schließlich eine Abnahme der Kraft bis zu Null im Maximum eintritt. Diesem Kraftverlauf entspricht die in Fig. 1 gezeichnete Potentialkurve. Da wegen der verschiedenen in Frage kommenden Kräfte bisher eine exakte Aussage über die Ausdehnung der einzelnen Gebiete (Gültigkeitsgebiet des Hookeschen Gesetzes, Bereich einer praktisch konstanten, vom Abstand unabhängigen rücktreibenden Kraft und schließlich Abnahme dieser Kraft) nicht möglich ist, soll in dieser Arbeit in erster Näherung

$$U = a \cdot x \qquad (3)$$

gesetzt werden. Wir ersetzen also unsere Potentialkurve wie in Fig. 3 angedeutet durch gerade Linien und erhalten dann $dx = dU/a$.

Anmerkung: Die Annahme einer potentiellen Energie $> U_M$ bedeutet einen so kräftigen Wärmestoß, daß bei gedachter Verlängerung der Potentialkurve über das Maximum hinaus das Teilchen eine größere potentielle Energie als $U_M$ annehmen würde, in Wirklichkeit aber den Potentialberg überwindet.

Die Integration der Gleichung (2) liefert:

$$W_{M,m} = e^{-\frac{U_M - U_m}{kT}} . \qquad (4)$$

Durch den Ausdruck (4) wird uns die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebiger Wärmestoß in der $x$-Richtung die betrachtete Potentialschwelle überwindet, wiedergegeben.

Nun liegt die Potentialkurve, die durch die Summe aller Kräfte der Nachbarteilchen zustande kommt, wegen der Wärmebewegung eben dieser Teilchen zeitlich nicht fest. Es möge z. B. die Bewegung des Teilchens 1 in Pfeilrichtung

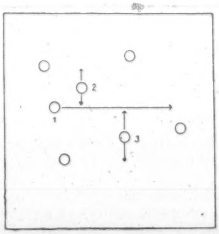



Fig. 2. Einfluß der Wärmeschwingungen der Nachbarteilchen bei der Bewegung von Teilchen 1.

(Fig. 2) die Überwindung einer Anziehungskraft von Teilchen 2 und einer Abstoßungskraft von Teilchen 3 zur Voraussetzung haben. Dann wird zu gewissen Zeiten wegen der Schwingungen der Teilchen 2 und 3 (durch die kleinen Pfeile angedeutet) die Wirksamkeit dieser Kräfte geschwächt oder verstärkt werden. Die Wärmebewegung der Teilchen 2 und 3 gehorcht selbst wieder dem Boltzmannschen Ansatz. Nehmen wir eine mittlere Stoßzeit $\Delta t$ der Wärme-

bewegung an, dann erfolgen in der Zeit $dt$, $dt/\Delta t$ Wärmestöße und für die Überwindung der Potentialschwelle durch das betrachtete Teilchen 1 während dieser Zeit gilt die Wahrscheinlichkeit $W_{M,m} \cdot dt/\Delta t$. Das Nachbarteilchen 2 möge gegenüber der Umgebung selbst die Energie $U_i$ besitzen, dann wird in erster Näherung ein Bruchteil $\alpha U_i$ ($0 < \alpha < 1$) bei der Festlegung der Potentialkurve für unser Teilchen 1 maßgebend sein.

Anmerkung: Dabei ist $\alpha$ eine temperaturunabhängige Konstante, deren genaue Berechnung erst unter Annahme weiterer Voraussetzungen möglich ist.

$$W_{M,m} \cdot \frac{dt}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{dt}{\Delta t} \left[ \int_0^\infty \frac{e^{\frac{U_m - U_M + \alpha U_i}{kT}}}{kT} \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot dU_i + \int_0^\infty \frac{e^{\frac{U_m - U_M - \alpha U_i}{kT}}}{kT} \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot dU_i \right].$$

Die Integration ergibt für die Wahrscheinlichkeit des Platzwechsels in der Zeit $dt$:

$$W_{M,m} \cdot \frac{dt}{\Delta t} = \frac{dt}{\Delta t} \cdot \frac{e^{\frac{U_m - U_M}{kT}}}{1 - \alpha^2}. \qquad (6)$$

Die Berücksichtigung der Wärmebewegung der Potentialkurve, wie wir diesen Effekt nennen wollen, verändert nicht die Temperaturabhängigkeit der Platzwechselwahrscheinlichkeit. Jedoch ist letztere, wie ein Vergleich der Gleichungen (4) und (6) zeigt, bei Berücksichtigung dieses Effektes größer. Anschaulich ergibt sich das auch aus der Überlegung, daß zur Bewegung eines Teilchens 1 in der Pfeilrichtung besonders ein Augenblick in Frage kommt, wenn durch günstige Stellung der Teilchen 2 oder 3 das zu überschreitende Maximum besonders niedrig ist.

## 4. Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten

Wir denken uns aus dem untersuchten Stoff senkrecht zur angreifenden Kraft eine dünne Scheibe von der Dicke zweier Teilchenabstände herausgeschnitten (Fig. 3). [In Fig. 3 ist der Potentialverlauf für einige Teilchen schematisch angedeutet, und zwar a) ohne äußere Spannung (ausgezogen), b) bei angelegter äußerer Spannung (gestrichelt).] Die angreifende Kraft verändert die potentielle Energie sämtlicher Mulden. Damit ein Fließen der Moleküle in einer bestimmten Richtung eintritt, müssen die möglichen Lagen in der Fließrichtung energetisch wahrscheinlicher sein. Wir bringen das in unserem Ansatz zum Ausdruck, indem wir den einzelnen Mulden in Stellung 2 durchschnittlich die äußere Energie $\bar{A} - A_1$, denjenigen Teilchen in den Stellungen 1 (also entgegengesetzt zur Fließrichtung) die äußere potentielle Energie $\bar{A} + A_1$ zuordnen. Da diejenigen mit minimaler potentieller Energie bevorzugt werden, ergibt sich ein Anwachsen der Übergänge von Stellung 1 nach Stellung 2, $A_1$ und $\bar{A}$ sind durchschnittliche Werte; die verschiedenartigen Stellungen und Kräfte zwischen den Molekülen bedingen Abweichungen. $A_1$ und $\bar{A}$ sollen zunächst zeitlich konstant sein.

Die Wahrscheinlichkeit $W_{U_i}$, daß Teilchen 2 in einem beliebigen Augenblick die potentielle Energie $U_i$ bis $U_i + dU_i$ besitzt, ergibt sich zu:

$$W_{U_i} = \frac{e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot dU_i}{\int_0^\infty e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot dU_i} = \frac{e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot dU_i}{kT}. \qquad (5)$$

Wir müssen nun zur potentiellen Energie $U_M$ im Maximum unseres Teilchens 1 die Energie $\alpha U_i$ addieren bzw. subtrahieren (beide Fälle sind gleich wahrscheinlich) mit der Wahrscheinlichkeit $W_{U_i}$ dieses Zustandes multiplizieren und über sämtliche $U_i$ addieren. Es wird dann:

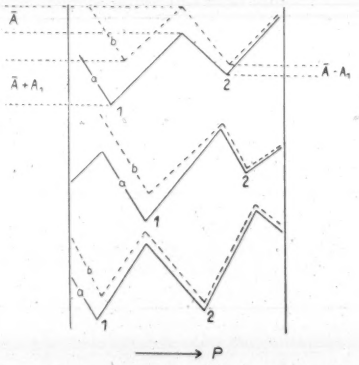



Fig. 3. Angenäherter Potentialverlauf in einer dünnen Scheibe

Durch diese Betrachtungen erhalten wir Auskunft über die gegenseitige Ortsveränderung benachbarter Teilchen, jedoch nicht über die Gesamtverformung des Körpers, die sich durch Integration über alle Einzelverschiebungen ergibt.

Setzen wir bei dem beobachteten Fließvorgang konstante Dichte voraus, dann müssen

in der betrachteten dünnen Scheibe dauernd Teilchen von links zu- und nach rechts, also in Fließrichtung abwandern. Befinden sich in beiden Schichten zu einer bestimmten Zeit zusammen $N$-Teilchen, so sind ohne äußere Spannung

$$N_{U_m} = B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} \quad \text{mit} \quad B = \frac{N}{2\sum_{U_m} e^{-\frac{U_m}{kT}}},$$

in jeder Schicht in Mulden mit der potentiellen Energie $U_m$ vorhanden. Wir fragen uns nun, wieviel Platzwechsel dieser $N_{U_m}$-Teilchen sind notwendig, bis sich das der neuen Kräfteverteilung entsprechende Gleichgewicht eingestellt hat. Es müssen von diesen $N_{U_m}$-Elementarbausteinen

$$\Delta N_{U_m} = B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} - B' e^{-\frac{U_m + \bar{A} + A_1}{kT}}$$

mit

$$B' = \frac{N \cdot e^{\frac{\bar{A}}{kT}}}{\sum_{U_m} e^{-\frac{U_m}{kT}} \left( e^{\frac{A_1}{kT}} + e^{-\frac{A_1}{kT}} \right)} = \frac{2 \cdot B \cdot e^{\frac{\bar{A}}{kT}}}{e^{\frac{A_1}{kT}} + e^{-\frac{A_1}{kT}}}$$

hierzu die Potentialschwellen zwischen Schicht 1 und 2 überschreiten. Es werden natürlich aus der Schicht 2 weitere Teilchen nach rechts abwandern, während umgekehrt gleich viel andere in die Schicht 1 von links hinzukommen. Da wir in der späteren Rechnung nur die im ersten Augenblick eintretende Platzwechselzahl benötigen, können wir diese Beeinflussung der Gleichgewichtseinstellung durch neu hinzukommende Teilchen vernachlässigen. Es errechnet sich nun:

$$\Delta N_{U_m} = B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} \cdot \frac{e^{\frac{A_1}{kT}} - e^{-\frac{A_1}{kT}}}{e^{\frac{A_1}{kT}} + e^{-\frac{A_1}{kT}}}. \qquad (7)$$

Dabei erfolgen diese Platzwechsel, die von Stellungen mit der minimalen potentiellen Energie $U_m$ ausgehen, über verschieden hohe Potentialschwellen. Der Anteil derjenigen, die eine Potentialschwelle $U_M - (U_m + A_1) = u_i$ zu überschreiten haben, sei $q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m}$ (dabei ist $\sum_{u_i} q_{u_i} = 1$). Für diese Einstellung ist eine Relaxationszeit $\tau_i$ maßgebend ($\tau_i$ wird somit der Größe $U_M - (U_m + A_1) = u_i$ zugeordnet). Es ergibt sich die Zahl der Übergänge $q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m,t}$ bis zur Zeit $t$ auf Grund der allgemeinen Ableitung von Kronig[7]) zu:

$$q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m,t} = K \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right), \qquad (8)$$

wobei sich die Konstante $K$ zu $q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m}$ ergibt, wenn wir in Gleichung (8) $t = \infty$ einsetzen. Differenzieren wir Gleichung (8), so finden wir bei $t = 0$ für den ersten Zeitabschnitt $dt$ eine Abnahme der Besetzungszahl in Stellung 1.

$$d(q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m,t}) = \frac{q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m} \cdot dt}{\tau_i}. \qquad (9)$$

Diese Größe läßt sich jedoch unter Benutzung von Gleichung (6) auf eine zweite Weise bestimmen.

Wir betrachten zunächst ohne angelegte äußere Spannung die Zahl der Übergänge über die Potentialdifferenzen $u_i$. Es müssen in diesem Fall im Gleichgewicht die Zahl der Übergänge in der einen Richtung gleich der Zahl der Übergänge in der entgegengesetzten Richtung sein.

$$q_{u_i} \cdot B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} \cdot W_{M,m} = \sum_i B \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot W_{M,i}. \qquad (10)$$

Hier ist die Summe $\sum_i'$ nur über diejenigen möglichen Platzwechsel in der Richtung $2 \to 1$ (Fig. 3) zu erstrecken, die auf Stellungen 1 mit der potentiellen Energie $U_m$ führen. Legen wir eine äußere Spannung an, welche die Wahrscheinlichkeit des Überganges von 1 nach 2 steigert, dann gilt nach Gleichung (6) ($U_M$ wird zu $U_M + \bar{A}$ und $U_m$ zu $U_m + \bar{A} + A_1$)

$$W_{M,m,A_1} = \frac{e^{\frac{U_m + A_1 - U_M}{kT}}}{(1 - \alpha^2)} = W_{M,m} \cdot e^{\frac{A_1}{kT}} \qquad (11)$$

und für die Wahrscheinlichkeit $W_{M,i,A_1}$ der Rückbewegung entsprechend

$$W_{M,i,A_1} = W_{M,i} \cdot e^{-\frac{A_1}{kT}} \qquad (12)$$

Die Zunahme der Zahl der Übergänge in Richtung $1 \to 2$ wird dann unmittelbar nach dem Anlegen der äußeren Spannung für den ersten Zeitabschnitt:

$$d(q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m,t}) = \left( q_{u_i} \cdot B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} \cdot W_{M,m} \cdot e^{\frac{A_1}{kT}} - \sum_i' B \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \cdot W_{M,i} \cdot e^{-\frac{A_1}{kT}} \right) \cdot \frac{dt}{\Delta t}. \qquad (13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (10) an Stelle der Summe findet sich ein der Gleichung (9) entsprechender Ausdruck:

$$d(q_{u_i} \cdot \Delta N_{U_m,t}) = q_{u_i} \cdot B \cdot e^{-\frac{U_m}{kT}} \cdot W_{M,m} \left( e^{\frac{A_1}{kT}} - e^{-\frac{A_1}{kT}} \right) \cdot \frac{dt}{\Delta t}. \qquad (14)$$

7) R. de L. Kronig, Physik. Zeitschr. **39**, 823, 1938.

Aus den Gleichungen (6, 7, 9, 14) errechnet sich nun:

$$\tau_i = \frac{e^{\frac{U_M - U_m}{kT}} \cdot \Delta t \cdot (1-\alpha_i^2)}{e^{\frac{A_1}{kT}} + e^{-\frac{A_1}{kT}}} \approx \frac{(1-\alpha^2)\,\Delta t \cdot e^{\frac{U_M - U_m}{kT}}}{2} \quad [8] \qquad (15)$$

Setzen wir in Gleichung (15) z. B. $\Delta t = 10^{-13}$ sec, $U_M - U_m = 10\,kT$ und $\alpha = \frac{1}{2}$, dann wird $\tau_i = 10^{-9}$ sec, also von der Größenordnung der Relaxationszeiten, die bei der Messung dielektrischer Verluste auftreten. Dagegen für $U_M - U_m = 30\,kT$ wird $\tau_i = 1$ sec, ein Wert, der bei der Messung der Relaxation der elastischen Spannung auftreten kann.

Bei der Ableitung der Gleichung (15) wurde die auf das Teilchen einwirkende äußere Kraft als zeitlich konstant betrachtet. In Wirklichkeit nimmt diese Kraft bei Fließvorgängen bis zu dem erfolgenden Platzwechsel zu und wird durch Platzwechsel in der Nachbarschaft sprunghaft gesteigert oder geschwächt. Man erhält jedoch auch für diesen Fall die durch Gleichung (15) gegebene Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten.

Wir brauchen dazu nur in jedem Augenblick alle Potentialschwellen

$$U_M - (U_m + A_1) = \text{const} \qquad (A_1 = f[t])$$

zusammenzufassen und der einen Relaxationszeit $\tau_i$ zuzuordnen. Steigert sich der Betrag $A_1$ um $dA$, dann entsteht die Potentialschwelle $U_M - (U_m + A_1 + dA)$, und diese ist von vornherein der Relaxationszeit $\tau_k$ zugeordnet, während umgekehrt die der Relaxationszeit $\tau_j$ zugeordnete Potentialschwelle $U_M - (U_m + A_1 - dA)$ nun zu $U_M - (U_m + A_1)$ wird und jetzt zu der Relaxationszeit $\tau_i$ gehören muß. Damit ändern sich nur die den einzelnen Potentialschwellen zugeordneten Anteile $q_{u_i}$. Bei schneller Zunahme von $A_1$ werden die Beträge $U_M - (U_m + A_1)$ mit großen Werten von $A_1$ für sehr viele Platzwechsel in Frage kommen, was auf eine Steigerung der den kleinen Relaxationszeiten zugeordneten $q_{u_i}$ hinausläuft. Dieser Effekt, der als Strukturviskosität bekannt ist und dessen genauere Untersuchung einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt, bedeutet eine Abhängigkeit der Viskosität von der anliegenden Spannung in dem Sinne, daß eine Steigerung der Verformungsgeschwindigkeit eine Verkleinerung von $\eta$ ergibt[9]). Im gleichen Sinne wirkt der Einfluß des Nenners in Formel (15).

8) Bei der Entwicklung von $e^{\frac{A_1}{kT}} + e^{-\frac{A_1}{kT}}$ findet man unter Beachtung, daß $A_1$ klein gegen $kT$, bei Vernachlässigung von Größen höherer Ordnung für den Nenner in Gleichung (15) den Wert 2.

9) E. Jenckel, Koll. Zeitschr. **84**, 266, 1938.

## 5. Viskosität und Relaxationsmechanismen

Es ist üblich, das Fließen eines Körpers, in dem sich alle Massenpunkte parallel einer Spannung $S$ bewegen, durch den Ansatz

$$S = \eta \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \qquad (16)$$

zu beschreiben. Hier bedeuten $\eta$ die Viskosität und $\frac{\partial v}{\partial s}$ den Gradienten der Geschwindigkeit, welcher auf $S$ senkrecht steht. Aus Gleichung (16) errechnet sich in der Zeit $t$ gegenüber einer 1 cm entfernten Schicht eine Verschiebung:

$$\gamma = \frac{S}{\eta} \cdot t \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{d\gamma}{dt} = \frac{S}{\eta} \cdot \qquad (17)$$

In einer früheren Arbeit[10]) wurde von uns die Verformung eines durch sehr viele Relaxationsmechanismen gekennzeichneten Körpers in Abhängigkeit von Spannung und Zeit berechnet. Wie bei der Ableitung der Gleichung (15) gingen wir damals von verschiedenen durch Relaxationszeiten $\tau_1$, $\tau_2$ gekennzeichneten nebeneinanderliegenden Bereichen aus, deren Anteile an der Gesamtfläche von 1 cm² Querschnitt ebenso wie hier durch die Größen $q_1$, $q_2$ usw. bestimmt waren. Wir bezogen damals die Relaxation dem Vorschlag Maxwells[11]) und Kuhns[12]) folgend auf das Zurückgehen der elastischen Spannung in einem deformierten Körper. Die damals für die Relaxationszeiten benutzten $\lambda_i$ werden hier im Anschluß an zahlreiche andere Arbeiten, die sich mit Relaxationseffekten befassen, durch den Buchstaben $\tau_i$ ersetzt. Dieses Zurückgehen der Spannung der einzelnen Bereiche läuft vollkommen parallel der Einstellung des Gleichgewichtes nach Gleichung (8). Wir erhielten für ein Material mit dem Schubmodul $G$ die Verformung $\gamma$ in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Anlegen der Spannung $S$ zu:

$$\gamma = \frac{t \cdot S}{(q_1\tau_1 + q_2\tau_2 + q_3\tau_3 + \cdots)G} + \left.\begin{aligned} &\frac{h_2 \cdot e^{q_2 t}}{G \cdot q_2} \\ &+ \frac{h_3 \cdot e^{q_3 t}}{G \cdot q_3} \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

10) W. Holzmüller und E. Jenckel, Zeitschr. physik. Chem. (A) **186**, 359, 1940.

11) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (IV) **35**, 134, 1867.

12) W. Kuhn, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **42**, 1, 1939.

Die Größen $q_1$, $q_2$ usw. sind negativ und wurden ebenso wie $h_2$, $h_3$ usw. für einfache Fälle in jener Arbeit berechnet. Jedoch auch im allgemeinen Fall sehr vieler Relaxationszeiten verschwindet der Einfluß sämtlicher Exponentialfunktion in Gleichung (18) mit der Zeit, so daß nach hinreichender Zeit:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{S}{(q_1\tau_1 + q_2\tau_2 + q_3\tau_3 + \cdots)\,G} \quad (19)$$

Durch Vergleich dieser Formel mit Gleichung (17) folgt:

$$\eta = (q_1\tau_1 + q_2\tau_2 + q_3\tau_3 + \cdots)\,G\,. \quad (20)$$

Ersetzen wir in Gleichung (20) die $\tau_i$ durch die entsprechenden Ausdrücke 15, dann erhalten wir die für $\eta$ maßgebende Formel:

$$\eta = \frac{(1-\alpha^2)\cdot\Delta t\cdot G}{2}\left(q_1 e^{k\frac{u_1}{T}} + q_2 e^{k\frac{u_2}{T}} + q_3 e^{k\frac{u_3}{T}} + \cdots\right) \quad (21)$$

Hier sind die $u_1$, $u_2$ usw. die bei den Platzwechseln zu überwindenden Energiedifferenzen, die wir so aufschreiben, daß $u_1 > u_2 > u_3$ usw. ist.

Für den Fall nur einer Relaxationszeit geht unsere Formel (21) in die für die Temperaturabhängigkeit von $\eta$ erhaltenen Formeln von Frenkel[13]), Andrade[14]), Burgers[15]) u. a.[16]) über. Dabei zeigt die von Frenkel[13]) abgeleitete Formel die gleiche Abhängigkeit von $G$ und $\Delta t$.

Zeichnen wir $\log\eta$ als Funktion von $1/T$, so bedingt Gleichung (21) eine Krümmung dieser Kurve in dem Sinne, daß für kleine $T$, $\frac{d(\log\eta)}{d(1/T)}$ steiler wird gegenüber großen $T$. Bei tiefen Temperaturen wird der Einfluß der langen Relaxationszeiten immer vorherrschender, das Fließverhalten des Stoffes ist allein noch von den ersten Gliedern der Summe abhängig. Für große $T$ geben alle Summanden Beiträge und der Verlauf der Temperaturzähigkeitskurve wird erheblich flacher. Diese Krümmung liegt im Sinne der Meßergebnisse, jedoch gelingt es nicht ohne weiteres durch Anwendung von Gleichung (21) den außerordentlich steilen Anstieg für $\eta_i$ zu erklären, der im Festkörper bis zu drei Zehnerpotenzen bei der Änderung der Temperatur um etwa 15° beträgt.

Setzen wir, um ein einfaches Beispiel zu bilden, für $G = 10^{11}$ $\Delta t = 10^{-13}$, $u_1 = 38\,kT$ ($T = 300°$) und $q_1 = 10^{-8}$ (es genügt also, wenn nur ein kleiner Teil der Moleküle eine durch $38\,kT$ ausgezeichnet große Potentialschwelle überschreiten muß), schließlich $u_2 = 10\,kT$, $q_2 \approx 1$, so ergibt sich:

$$\eta \approx 10^{-10}\cdot e^{\frac{38\cdot 300}{T}} + 10^{-2}\cdot e^{\frac{10\cdot 300}{T}}\,.$$

Wir finden in diesem theoretischen Beispiel für $\eta_i$ die in der zweiten Zeile der folgenden Tabelle angegebenen Werte:

| $T =$ | 200°, | 250°, | 333°, | 500°, | 667° abs. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta =$ | $10^{14,7}$ | $10^{9,8}$ | $10^{4,85}$ | $10^{0,74}$ | 0,903 |
| $\eta_i =$ | $10^{14,7}$ | $10^{8,8}$ | $10^{2,96}$ | $10^{0,08}$ | 0,174 (bei Berücksichtigung der Wärmeausdehnung). |

Diese Werte entsprechen näherungsweise den für Polyisobutylen gemessenen Zähigkeiten [vgl. E. Jenckel[17])]. Jedoch ist die Zunahme von $\eta_i$ bei einer Erniedrigung von $T = 200°$ auf $T = 190°$ nur das Fünfzigfache, während aus den Messungen eine solche von fast 3 Zehnerpotenzen folgt. Unser Beispiel gibt deshalb die Ergebnisse für hohe und nur eine tiefe Temperatur richtig wieder, während für mittlere Temperaturen die gemessenen Zähigkeiten kleiner sind. Die Ursache für diese Abweichung ist in einer weiteren Temperaturabhängigkeit der $u_i$, $\Delta t$ und $q_i$ zu suchen.

Wir haben bei unseren Ableitungen die Größe der Potentialschwellen und ihre Abstände als unveränderlich vorausgesetzt, wobei wir den Potentialverlauf durch gerade Linien annäherten. In Wirklichkeit sind die Potentialmulden unsymmetrische Gebilde, wobei mit sinkender Temperatur die Schwingungsmittelpunkte zusammenrücken. Bei der Translationsbewegung der Teilchen werden deshalb bei tiefen Temperaturen die Massenmittelpunkte in kürzeren Abständen aneinander vorbeiwandern und die abstoßenden Kräfte bei Verkürzung des Abstandes erheblich zunehmen. Um diesen Einfluß abzuschätzen wurde bei einem linearen Ausdehnungskoeffizient von 0,00015 (organische Gläser im Einfriergebiet) und einer Zunahme der abstoßenden Kraft mit $1/r^7$ (entsprechend findet sich auch die Zunahme der zu überwindenden Energie) eine Steigerung der $u_i$ um 1 Promille bei Abkühlung um 1° C errechnet. Beim Einsetzen dieser Werte erhalten wir in unserem Zahlenbeispiel die in der dritten Zeile für $\eta$ angegebenen Ergebnisse. Dabei wird auf die Willkürlichkeit der Annahme einer Kraftzunahme mit $1/r^7$ nochmals hingewiesen ($1/r^9$ oder $1/r^5$ könnte ebenso in Frage kommen). Hierbei wird $u_1$ bei $T = 300$ nur $= 34{,}2\,kT$ gesetzt, damit für

13) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **35**, 662, 1926.

14) E. N. da C. Andrade, Nature **125**, 580, 1930; R. H. Evell und H. Eyring, Journ. Chem. Phys. **5**, 726, 1937.

15) J. M. Burgers, First report on Viscosity and Plasticity. Amsterdam 1935.

16) Second report on Viscosity and Plasticity. Amsterdam 1938.

17) E. Jenckel, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **184**, 309, 1939.

$T = 200$ der alte Wert bestehen bleibt. Die in der letzten Zeile der Tabelle angegebenen Zahlenwerte passen sich wesentlich besser den gemessenen Zähigkeiten für Polyisobutylen an.

Anmerkung: Formel 21 enthält außerdem eine Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit durch Änderung der mittleren Stoßzeit $\Delta t$. Wenn auch im Festkörper für die überwiegende Zahl aller Wärmestöße die Abweichung vom Schwingungsmittelpunkt unerheblich ist und in diesem Fall die schwingenden Teilchen als harmonische Oszillatoren mit konstanter Schwingungszeit aufgefaßt werden dürfen, so erscheint uns doch im Einklang mit Andrade[18]) ein Hinweis auf diesen Effekt notwendig. Man muß beachten, daß durch Verkürzung der Abstände bei der Abkühlung die wirkenden atomaren Kräfte zunehmen und deshalb auch die Frequenzen der harmonischen Oszillatoren. Umgekehrt wird mit steigender Temperatur die Zahl der anharmonischen Zusammenstöße pro Zeiteinheit zunehmen, wobei letztere für Platzwechselvorgänge von besonderer Bedeutung sind. Bei der Benutzung der Formel von Andrade erhält man für $\Delta t = C_1 \varkappa$ (wobei $\varkappa$ die adiabatische Kompressibilität bedeutet). Die im Second Report of Viscosity (siehe Fußnote 16) gleichfalls diskutierte Formel $\frac{1}{2} m \left(2\pi \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot a\right)^2 \approx kT$ führt dagegen zur Stoßzeit

$$\Delta t = \frac{\text{Const}}{\sqrt{T}} .$$

Während die erste Annahme im Einklang mit der Arbeit von Grüneisen[19]) eine Verlängerung der Stoßzeit mit wachsender Temperatur ergibt, hat die zweite gerade den umgekehrten Erfolg.

Abschließend sei noch folgende Bemerkung angefügt: Die Ableitung der Gleichungen wurde durchgeführt unter der Annahme von Einzelprozessen. Dabei wurden zahlreiche, voneinander unabhängige Teilchen betrachtet. Nun sind im Festkörper die Bewegungen der Massenteilchen keineswegs voneinander unabhängig, sondern ein Platzwechsel des einen Teilchens (1) (Fig. 2) wird stets die zu überwindenden Potentialschwellen für die Nachbarteilchen ändern und diesen dann andere Relaxationszeiten zuordnen. Ebenso werden auf diese Weise mehrere benachbarte Teilchen sehr häufig gleichzeitig ihre Plätze wechseln. In unseren Rechnungen verändert sich damit die dem Einzelprozeß bzw. der gleichzeitigen Lageveränderung mehrerer Teilchen zugordnete Relaxationszeit, was bei der großen Zahl der Prozesse auf das Endergebnis erst dann Einfluß erlangt, wenn sich die Verteilung $q_i$ der Relaxationszeiten ändert. Nimmt man nun mit E. Jenckel (siehe Fußnote 17) an, daß bei tiefen Temperaturen solche Mehrfachplatzwechsel eine immer größere Bedeutung erlangen, dann verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung die Verteilung der $q_i$ in dem Sinne, daß die großen Relaxationszeiten noch mehr hervortreten.

## 5. Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste

Die Ableitung der Temperaturabhängigkeit eines Relaxationsmechanismus erfolgte für den Fall der Translation. Für die Orientierung von Dipolen im elektrischen Feld gilt dieselbe Ableitung, die zu der durch Gleichung (15) gegebenen Temperaturabhängigkeit führt. Jedoch werden auch hier die durch Wärmeausdehnung verursachten Änderungen sowie der Einfluß von Mehrfachumlagerungen die Steilheit der $\log \eta$, $1/T$-Kurven vergrößern. Wir erkennen, daß bei hohen Temperaturen für verschiedene $U_M - U_m$ die Exponenten der $e$-Funktionen zusammenrücken, so daß das Spektrum der Relaxationszeiten für große $T$ schmaler wird. Würde die Gültigkeit der Formel (15) bei Temperatursteigerung unbegrenzt sein, dann erhielten wir im Grenzfall sehr hoher $T$ für alle $\tau_i$ den Wert $(1 - \alpha^2) \cdot \Delta t/2$. Es ist bekannt, daß im Falle der dielektrischen Verluste im wesentlichen diejenigen Relaxationsmechanismen Beiträge liefern für die

$$\tau_i \cdot \omega \approx 1 . \qquad (22)$$

Auf Grund der Gleichung (15) werden bei hohen Temperaturen wesentlich mehr Platzwechselmechanismen diese Forderungen erfüllen. Da die $\tau_i$ für große $T$ klein sind, müssen die Frequenzen um die Gleichung (22) zu befriedigen, entsprechend größer werden. Dieses Ergebnis liefert die Erklärung für den von uns gemessenen Anstieg des Verlustwinkelmaximums bei hohen Frequenzen und hoher Temperatur und deckt sich mit den Ergebnissen von P. Schupp[20]). Auch P. Schupp erklärt den Anstieg der Verluste bei hohen Frequenzen als ein Zusammenrücken der Relaxationszeiten.

Die dielektrischen Verluste werden durch Platzwechsel derjenigen Dipolmomente im wesentlichen bestritten, die durch besonders

18) E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. (VII), **17**, 497, 1934.

19) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (IV) **39**, 299, 1912.

20) P. Schupp, Wiss. Veröff. aus d. Siemenswerken **19**, 230, 1940.

niedrige Potentialschwellen ausgezeichnet sind. Wie wir in einer früheren Arbeit (siehe Fußnote 3) zeigten, genügt es, wenn pro Periode nur eine geringe Zahl von Platzwechseln stattfindet. Bei der mechanischen Verformung jedoch werden alle Potentialschwellen angegriffen. Für den Fall, daß sämtliche Relaxationszeiten dicht beieinander liegen, deckt sich die Temperaturabhängigkeit von $\eta$ mit derjenigen der dielektrischen Relaxation. Wir erhalten somit die auch aus der Debyeschen Theorie[21]) folgende Proportionalität zwischen $\eta$ und $\tau$.

## Zusammenfassung

Die Erklärung des Temperaturverhaltens von Viskosität und dielektrischer Relaxation in Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern gelingt durch Betrachtung von Platzwechselvorgängen der elementaren Bausteine dieser Körper. Während bei Flüssigkeiten, die hierbei zu überschreitenden Potentialschwellen klein und etwa von gleicher Größenordnung sind (also nur eine Relaxationszeit) treten im amorphen Festkörper durch die verschiedenartigen Kräfte verschieden große Potentialschwellen auf, die zur Existenz vieler Relaxationszeiten führen. Ausgehend vom Boltzmannschen Ansatz läßt sich die Temperaturabhängigkeit dieser Erscheinungen berechnen. Die Ergebnisse sind, soweit es sich um eine Relaxationszeit handelt, identisch mit der an zahlreichen Flüssigkeiten geprüften Exponentialformel für die Temperaturabhängigkeit der Vikosität. Bei hohen Temperaturen rückt das Spektrum der Relaxationszeit zusammen, was eine Erklärung für den Anstieg des Verlustwinkelmaximums liefert, während bei tiefen Temperaturen durch die hier besonders langen Relaxationszeiten der großen Potentialschwellen sich ein außerordentlicher Anstieg der Viskosität ergibt. Die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Stoffes vom flüssigen Zustand bis zur hochviskosen Schmelze durch eine einzige Exponentialfunktion erweist sich als unmöglich.

21) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Abt. Prof. E. Jenckel, Mai 1941.

*(Eingegangen 1. Juli 1941)*

## Dielektrische Verluste hochpolymerer Festkörper

Von W. Holzmüller

### 1. Aufgabestellung

Es bestand die Aufgabe, an zahlreichen Substanzen das auf Grund molekularkinetischer Überlegungen erwartete dielektrische Verhalten zu messen. Darüber hinaus boten diese Versuche erhebliches technisches Interesse, da die untersuchten Körper teilweise als wichtige Isolierstoffe mit guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften verwendet werden. Gemessen wurden Verlustwinkel und Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur folgender Substanzen:

Polyvinylazetat,
Polyvinylchlorid (hoch- und niederpolymer),
Polyvinylalkohol,
Polyakrylsäure,
Polystyrol,
Butadien,
Polyvinylkarbazol,
Thiokol,
Polyvinyloktadecyläther,
Novolak.

Weiterhin wurden je 7 Mischpolymerisate der folgenden 3 Reihen hergestellt und im einzelnen untersucht:

Polyakrylsäuremethylester mit Polystyrol,
Polymethakrylsäuremethylester mit Polystyrol,
Polyvinylkarbazol mit Polystyrol.

### 2. Herstellung der Substanzen und der für die Messungen benötigten Folien

Während wir für Messungen an Polyvinylchlorid, -azetat und -alkohol fertig polymerisierte Produkte, die uns von der I. G.-Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, benutzten, haben wir die übrigen Versuchskörper ausgehend von sorgfältig gereinigten monomeren Stoffen selbst polymerisiert. Im allgemeinen genügte dazu nach Reinigung und Destillation der monomeren Grundsubstanz eine mehr oder weniger lange Erhitzung auf 100—160° im Bombenrohr ohne Zusatz irgendwelcher Katalysatoren. Das dem monomeren Styrol zur Verhinderung vorzeitiger Polymerisation hinzugefügte Hydrochinon wurde durch Destillieren im Vakuum entfernt. Butadien wurde in Lösung polymerisiert und durch lange Lagerung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Substanzen wurden dann bei der Temperatur der beginnenden Erweichung und einem Druck von etwa 200 Atm. zu Folien von 50 mm

Durchmesser und etwa 1—2 mm Dicke verpreßt. Die Preßform ließ sich elektrisch heizen und gestattete eine genaue Temperaturüberwachung. Um ein Haften der Folie an der Preßform zu vermeiden und bei den Messungen eine einwandfreie metallische Oberfläche zu gewinnen, wurde bei der Pressung oben und unten je eine dünne Metallfolie: Blattgold- bzw. Aluminiumfolie auf das Untersuchungsmaterial aufgepreßt. In einigen Fällen wurde durch Kathodenbestäubung eine metallische Oberfläche erhalten.

### 3. Meßverfahren

Die Messungen erfolgten bei einer Frequenz von $10^6$ Hz mit unserer in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Hochfrequenzmeßbrücke.

Messungen bei 500 Hz und $10^4$ Hz wurden mit der Scheringbrücke durchgeführt. Als Indikator für diese Brücke diente Verstärker und Kathodenstrahloszillograph. Die Verwendung eines Kathodenstrahloszillographen erlaubte eine genaue Abgleichung der Brücke und gestattete die Beobachtung und Ausschaltung des Einflusses von Oberwellen. Verstärker und Oszillograph waren über einen Transformator mit der Brückendiagonale verbunden. Sorgfältige Abschirmung aller Zuleitungen und des Verstärkers waren auch hier notwendig.

Der von einer Maschine gelieferte Wechselstrom von 500 Hz wurde durch Drosselspulen und Kapazitäten von Oberwellen befreit. Zur Erzeugung einer Wechselspannung von 10000 Hz diente ein einfacher Röhrengenerator. Der Meßkondensator befand sich in einem heizbaren und auf $\pm$ 0,2° C konstant einstellbaren Aluminiumblock. Die Messungen bei verschiedenen Frequenzen wurden bei jeder Temperaturstufe unmittelbar hintereinander durchgeführt ohne Ortsveränderung des Kondensators.

In Fig. 1 ist der verwendete Kondensator im Schnitt dargestellt. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen den beiden durch massive Metallzylinder gehaltenen Platten $M_1$ und $M_2$. Diese Metallmassen sorgen für eine schnelle Ableitung der durch die dielektrischen Verluste entstehenden Wärme. Trotzdem ergibt sich bei großen Verlusten eine Temperaturerhöhung der Probe um 1—3° C während der Messung, die durch ein Thermoelement *TE* überwacht wird. Die eine Elektrode $M_1$ ist über die Quarzkörper $Q_1$ und $Q_2$ mit dem Zylinder $Z$ verbunden, der mittels Mikrometerschraube $M$ und Ring $R$ auf jeden beliebigen Abstand zwischen $M_1$ und $M_2$ eingestellt werden kann. Zur Gewährleistung einer zentrischen Lage der Folie wird in eine Aussparung $A$ ein bei der Herstellung eingepreßter Zapfen gebracht. Um eine bei dem Einstellen der Mikrometerschraube auftretende Belastung der Folie zu vermeiden, die

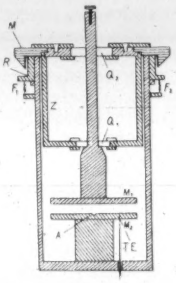



Fig. 1. Meßkondensator im Schnitt.

bei höheren Temperaturen zu einem seitlichen Herausquetschen der Substanz führt, hebt sich der durch die Federn $F_1$ und $F_2$ gehaltene Ring $R$ ab und bringt darüber hinaus eine Glimmlampe zum Aufleuchten.

### 4. Meßergebnisse

Die untersuchten polaren Stoffe ergaben die für Dipolsubstanzen charakteristische Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels und der Dielektrizitätskonstante, während dipollose Substanzen sich durch geringe dielektrische Verluste auszeichneten. Die Ergebnisse bestätigen die an anderen Substanzen durch die Messungen von F. H. Müller[2]), F. C. Frank und Willis Jackson[3]), P. Schupp u. a.[4]) gefundenen Gesetzmäßigkeiten. In vielen Fällen wurde bei niedrigen Frequenzen nach Überschreitung eines Maximums ein erneutes Anwachsen des Verlustwinkels beobachtet. Im einzelnen erhalten wir folgende Ergebnisse.

#### a) Messungen an Mischpolymerisaten aus Styrol und polaren Substanzen

Alle Mischpolymerisate wurden durch Zusammenmischen der sorgfältig gereinigten mono-

1) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **41**, 456, 1940.

2) F. H. Müller, Erg. d. exakt. Naturwiss. **17**, 164, 1938.

3) F. C. Frank und Willis Jackson, Trans. Farad. Soc. **36**, Part 3, 440, 1940.

4) P. Schupp, Wiss. Veröffentl. aus d. Siemenswerken **19**, 230, 1940; S. O. Morgan, Trans. amer. chem. Soc. **64**, 109, 1934; A. H. White und S. O. Morgan, J. Frankl. Inst. **216**, 635, 1933; W. Jackson, Proc. Roy. Soc. London **153**, 158, 1936; J. Skanawi, Techn. Phys. USSR. **4**, 289, C. Zwicker, Kautschuk **15**, 34, 1939.

meren Bestandteile und lang dauernde Erwärmung im Bombenrohr ohne Zusatz von Katalysatoren erhalten. Es wurde darüber hinaus versucht, durch Zusammenschmelzen von Polymerisaten aus Akrylsäuremethylester und Polystyrol einen einheitlichen Stoff zu erhalten. Diese Substanzen erwiesen sich jedoch in polymerer Form nicht miteinander zu einer homogenen Phase mischbar.

I. Es ergab sich bei allen Temperaturen und Frequenzen ein Anwachsen der Verluste mit steigendem Gehalt an polarer Substanz (Fig. 2, 4).

II. Man beobachtet immer eine Verschiebung des Verlustwinkelmaximums zu höheren Temperaturen bei steigender Frequenz (Fig. 4, 6, 8, 9).

III. Es zeigte sich ein Anstieg des Verlustwinkelmaximums für $10^6$ Hz gegenüber Messungen bei 500 und $10^4$ Hz. In dem vorangehenden theoretischen Teil wird gezeigt, daß mit steigender Temperatur die einzelnen Relaxationszeiten zusammenrücken. Bei dem großen Temperaturgradienten der Relaxationsmechanismen werden für große $T$ außerdem immer mehr Platzwechsel die Forderung $\omega \cdot \tau \approx 1$ befriedigen und deshalb die maximalen Werte für tg $\delta$ mit Vergrößerung von $T$ bzw. $\omega$ ansteigen. Letztere Ergebnisse stehen im Einklang mit den Messungen von P. Schupp und S. O. Morgan.

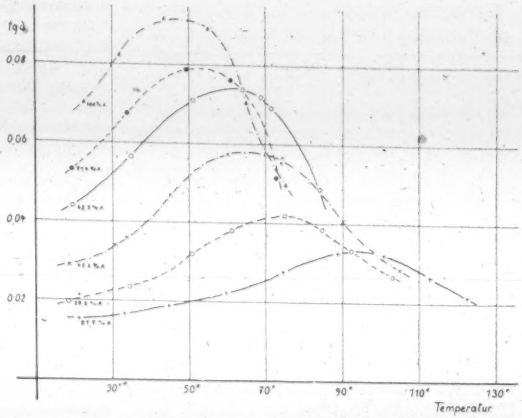



Fig. 2. Mischpolymerisate aus Polyakrylsäuremethylester und Polystyrol bei $10^6$ Hz (21,7–100 Proz. Gehalt an Polyakrylsäuremethylester).

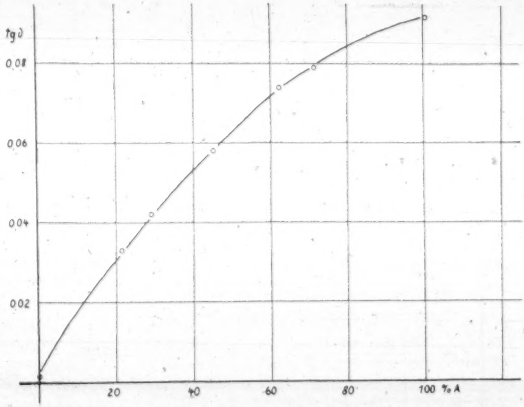



Fig. 3. Abhängigkeit des Verlustwinkelmaximums vom Gehalt an Polyakrylsäuremethylester bei den entsprechenden Temperaturen.

α) Polyakrylsäuremethylester wurde nur bei einer Frequenz von $10^6$ Hz untersucht, ebenso dessen Mischpolymerisate mit Styrol (Fig. 2). Wir fanden hier eine Verschiebung des Verlustwinkelmaximums mit steigendem Gehalt an Polyakrylsäuremethylester, gleichzeitig mit einer Abnahme der Viskosität dieser Substanzen.

Wie man an Fig. 2 erkennt, ist wegen der Verlagerung des Maximums eine Steigerung des Gehaltes an Polyakrylsäuremethylester bei einer bestimmten Temperatur nicht notwendig mit einer Erhöhung der Verluste verbunden. So sind z. B. bei 70° die dielektrischen Verluste einer Probe, die 62,3 Proz. Akrylsäuremethylester enthält, größer als diejenigen des reinen Polyakrylsäuremethylesters. In Fig. 3 sind die maximalen Verluste in Abhängigkeit vom Gehalt an polarer Substanz eingezeichnet, diese steigen etwa proportional der Konzentration von Akrylsäuremethylester an, wobei ein Abbiegen dieser Kurve

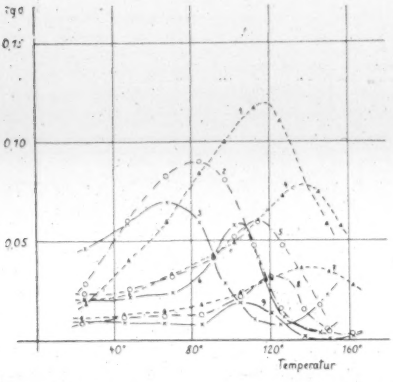



Fig. 4. Mischpolymerisate aus Polymethakrylsäuremethylester und Polystyrol. 1, 2, 3: 25,4 Proz. Polystyrol ($10^6$, $10^4$, 500 Hz); 4, 5, 6: 50,4 Proz. Polystyrol ($10^6$, $10^4$, 500 Hz); 7, 8, 9: 75,2 Proz. Polystyrol ($10^6$, $10^4$, 500 Hz).

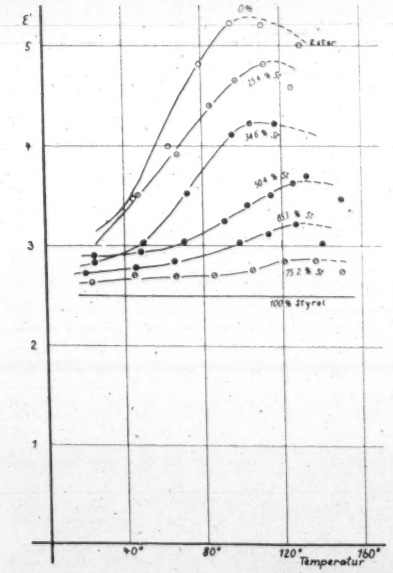



Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Mischpolymerisaten aus Polymethakrylsäuremethylester und 0–100 Proz. Polystyrol bei $10^4$ Hz.

auf eine gegenseitige Beeinflussung der polaren Gruppen hinweist. Es wurden auf Grund der Betrachtungen, die in einer vorhergehenden Arbeit[5]) ausführlich dargestellt sind, die einzelnen Relaxationszeiten berechnet. Wir erhalten im Fall maximaler Verluste ($\omega \cdot \tau = 1$) für $\tau$ bei $10^6$ Hz den Wert $0{,}159 \cdot 10^{-6}$ sec, der bei den Mischpolymerisaten des Systems Styrol-Akryl-

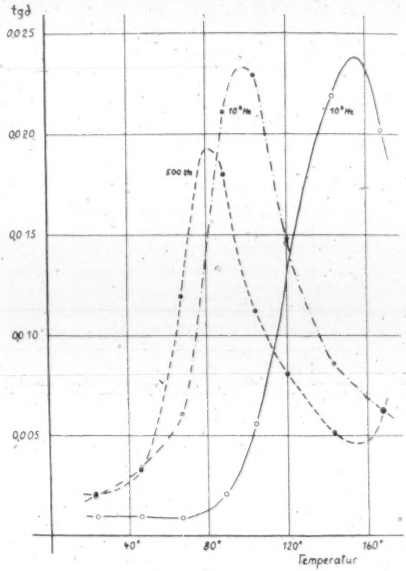



Fig. 6. Verlustwinkel eines Mischpolymerisates aus Polyvinylkarbazol und 52,4 Proz. Polystyrol.

säuremethylester bei folgenden Temperaturen liegt:

Gehalt an Akrylsäuremethylester in Gewichtsprozenten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 21,7 Proz. | 29,2 Proz. | 45,3 Proz. |
| Temperat. | 95° | 75° | 63° |
| | 62,3 Proz. | 71,4 Proz. | 100 Proz. |
| Temperat. | 60° | 52° | 47° |

Dabei ist $\tau$ diejenige Relaxationszeit, deren Anteil bei der Messung der Verlustwinkel vorherrschend ist. Da diese Substanzen nur bei $10^6$ Hz untersucht wurden, kann hier über die Zahl der Relaxationszeiten und deren Temperaturabhängigkeit nichts gesagt werden. Erst die

5) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **41**, 499, 1940.

folgenden Messungen bei verschiedenen Frequenzen erlauben eindeutige Aussagen.

Der Realteil $\varepsilon'$ der komplexen Dielektrizitätskonstante dieser Mischpolymerisate zeigt bei Veränderung der Temperatur den für Dipolsubstanzen charakteristischen Anstieg.

$\beta$) Untersuchungen von Polymerisaten aus Methakrylsäuremethylester und Styrol bei 1, 2, 3 bei Zusatz von 25,4 Gewichtsprozent Styrol, 4, 5, 6 von 50,4 Proz. und 7, 8, 9 von 75,2 Proz. Styrol erhalten. Es gelten die Darstellungen 1, 4, 7 für $10^6$ Hz, 2, 5, 8 für $10^4$ Hz und 3, 6, 9 für 500 Hz.

Die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon'$ dieser Stoffe zeigt im Absorptionsgebiet eine anomale Dispersion, die für große Konzentrationen an polarer

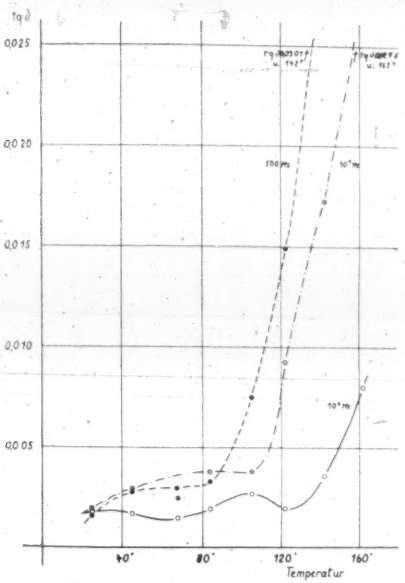



Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste von Polyvinylkarbazol.

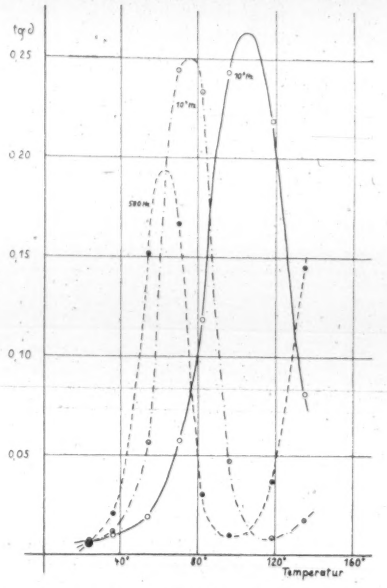



Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels von Polyvinylazetat.

500, $10^4$ und $10^6$ Hz ergeben größere dielektrische Verluste und eine Verlagerung zu höheren Temperaturen gegenüber dem System Styrol-Akrylsäuremethylester (Fig. 4). Die Ursache dafür ist der Einbau der $CH_3$-Gruppe, der auch eine erhebliche mechanische Verfestigung zur Folge hat. Dieses Ergebnis bestätigt die Parallelität zwischen plastischer Verformbarkeit und dielektrischer Relaxation. Während Polyakrylsäuremethylester bei 47° maximale Verluste aufweist, ergeben sich diese bei gleicher Frequenz ($10^6$ Hz) für Polymethakrylsäuremethylester erst bei 106°. Deshalb spielt die Verschiebung des Verlustwinkelmaximums mit steigendem Styrolgehalt hier keine entscheidende Rolle. Die Fig. 4 zeigt eine Anzahl Meßergebnisse für Polymethakrylsäuremethylester mit Polystyrol bei 500, $10^4$ und $10^6$ Hz, und zwar wurden in Fig. 4 die Kurven

Substanz besonders ausgeprägt ist (Fig. 5). Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf $10^4$ Hz; der Verlauf bei 500 und $10^6$ Hz bietet demgegenüber keine Besonderheiten. Da bei hohen Temperaturen eine erhebliche Erweichung, ja manchmal ein direktes Schmelzen der Proben eintritt, und die Konstanz von Dicke und Gestalt des Dielektrikums bei der Berechnung Voraussetzung sind, leidet die Genauigkeit der Dielektrizitätskonstantenbestimmung bei hohen Temperaturen. Voraussichtlich ist der beobachtete und in Fig. 5 angedeutete Abfall der Dielektrizitätskonstante bei hohen Temperaturen hierauf zurückzuführen[6]).

6) Es ist jedoch auch von anderen Verfassern ein Rückgang der Dielektrizitätskonstante beobachtet worden; siehe Fußnote 2) und 4).

γ) Mischpolymerisate aus Polyvinylkarbazol und Styrol geben gegenüber den besprochenen Messungen keine Besonderheiten, jedoch sind die gemessenen Verluste ziemlich klein. In Fig. 6 ist der Verlauf der dielektrischen Verluste bei unseren drei Frequenzen für

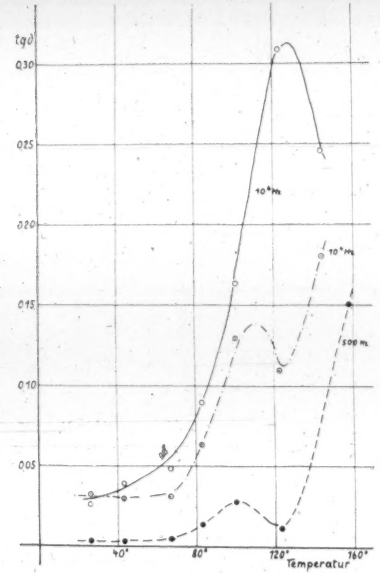



Fig. 9. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels von Polyvinylchlorid.

47,6 Proz. Polyvinylkarbazol und 52,4 Proz. Polystyrol dargestellt. Wachsender Styrolgehalt bringt neben einer Verminderung der Verluste eine den anderen Substanzen analoge Verschiebung des Maximums nach höheren Temperaturen mit sich.

Ein ganz anderes elektrisches und mechanisches Verhalten zeigt dagegen das reine Polyvinylkarbazol (Fig. 7). Während dessen Mischpolymerisate zähe und feste Massen bilden, die sich mechanisch bearbeiten lassen, ist die reine Substanz ein äußerst spröder Körper. Die weitgehende Analogie zwischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften zeigt sich wieder bei der Messung der Verlustwinkel. Wenn man den bei etwa 100° und 500 Hz beobachteten Anstieg der dielektrischen Verluste von Polyvinylkarbazol nicht als Ionenleitfähigkeit erklären will, ist bei tiefen Temperaturen nur eine besonders starre Bindung der Dipolmomente denkbar, die erst bei 100° soweit gelockert wird, daß eine Orientierung eintreten kann.

b) Polyvinylazetat (Fig. 8).

Messungen an Polyvinylazetat bei 500, $10^4$ und $10^6$ Hz lassen das polare Verhalten dieser Substanz deutlich erkennen. Verschiebung und Anstieg des Verlustwinkelmaximums bei Steigerung der Frequenz von 500 auf $10^4$ und $10^6$ Hz zeigen das erwartete Verhalten. Aus den Maxima der Kurven und der Bedingung $\omega \cdot \tau = 1$ (für $\omega = 6{,}28 \cdot 10^6$, $6{,}28 \cdot 10^4$ und $3{,}14 \cdot 10^3$) ergibt sich die mittlere Relaxationszeit

$\tau = 0{,}16 \cdot 10^{-6}$ sec bei 106° (379 abs.)
$\tau = 0{,}16 \cdot 10^{-4}$ sec bei 76° (349 abs.)
$\tau = 0{,}32 \cdot 10^{-3}$ sec bei 63° (336 abs.)

c) Polyvinylchlorid (Fig. 9).

Ein besonders starker Anstieg der Verluste beim Übergang zu höheren Frequenzen wurde erhalten mit Polyvinylchlorid. Die Verschiebung

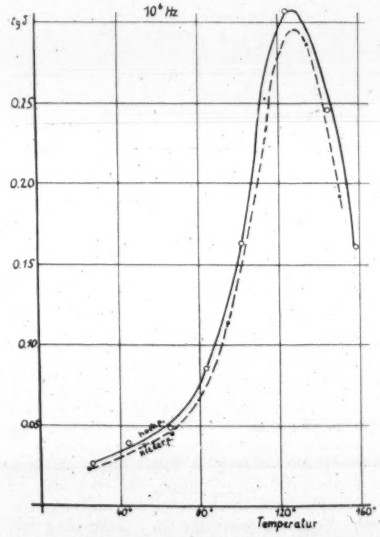



Fig. 10. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels von Polyvinylchlorid hoch- und niedermolekular bei $10^6$ Hz.

der Maxima fällt hier wegen der Leitfähigkeit durch *HCl*-Ionen, die beim Erhitzen abgespalten werden und auf deren Einfluß auch von anderer Stelle[7]) hingewiesen wird, wenig auf. Messungen bei $10^6$ Hz werden jedoch durch diesen Effekt in

7) Raymond M. Fuoss, Amer. chem. Soc. **61**, 2329, 1939.

dem betrachteten Temperaturgebiet nicht beeinflußt. Bei dieser Frequenz wurde der Verlustwinkel für hoch- und niederpolymeres Polyvinylchlorid bestimmt (Fig. 10). Beide Kurven decken sich nahezu und bestätigen unsere Annahme, daß für die Dipolorientierung immer nur Teile des Makromoleküls in Frage kommen. In niedermolekularen Flüssigkeiten dagegen würde man eine Verschiebung der Relaxationszeiten bei Veränderung der Molekülgröße erhalten.

d) Messungen an Novolak [Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd unter Zusatz von Säure als Katalysator] (Fig. 11) ergeben Verlustwinkel, für deren Entstehung man teilweise Dipolorientierung, teilweise Ionenleitfähigkeit annehmen kann. Die Maxima der Verlustwinkel bei 74°, 80° und 92°

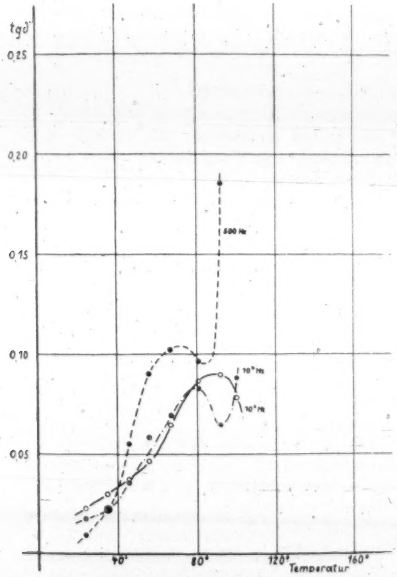



Fig. 11. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels von Novolak.

entsprechen der Relaxationszeit $\tau = 0{,}32 \cdot 10^{-3}$, $0{,}16 \cdot 10^{-4}$ und $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ sec. Das Überwiegen der Verluste für 500 Hz wird durch Überlagerung von Ionenleitung und Dipolorientierung bedingt. Die Maxima, vor allem bei tiefen Frequenzen, werden deshalb nach einem schwachen Rückgang beim weiteren Erhitzen von einem erneuten Anstieg der Verluste abgelöst.

e) Polyvinylalkohol und Polyakrylsäure (Fig. 12)

zeigen einen besonders ausgeprägten Anstieg für tg $\delta$ mit steigender Temperatur, ohne daß es

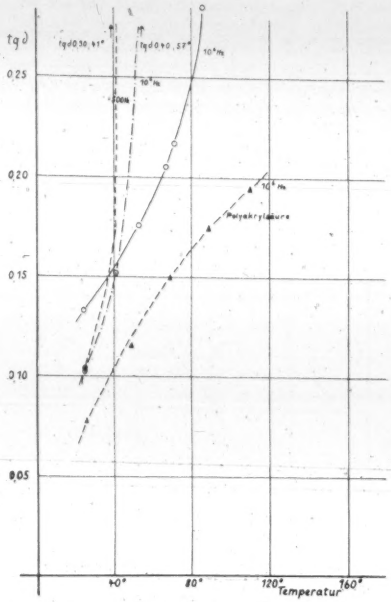



Fig. 12. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels von Polyvinylalkohol und Polyakrylsäure.

gelingt, ein Maximum zu erreichen. Das besonders für tiefe Frequenzen außerordentlich steile Anwachsen des Verlustwinkels bei Temperaturerhöhung geht einer starken Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten parallel, welche schon bei mittleren Temperaturen so hohe Werte annimmt, daß die vorhandenen Kondensatoren nicht mehr zum Abgleich der Brücken ausreichten. Das außergewöhnliche Verhalten des Polyvinylalkohols ließ den Verdacht aufkommen, daß dieses industriemäßig hergestellte Produkt Fremdsubstanzen enthält, die eine Ionenleitfähigkeit bedingen. Es ist bekannt, daß bei der Verseifung von Polyvinylazetat zu Polyvinylalkohol Alkali hinzugefügt wird. Eine Mikroverbrennung der untersuchten Probe zeigte dann auch bei sehr geringem Wassergehalt etwa 1 Proz. unverbrennbare anorganische Reste. Es folgt: Man kann die beobachteten Verluste teilweise auf Dipolorientierung, teilweise auf Ionen-

leitfähigkeit zurückführen[8]). Eine ähnliche Leitfähigkeit kann bei der Messung der Polyakrylsäure, die nur bei $10^6$ Hz gemessen wurde, auftreten, ist doch eine geringe Dissoziation in positive *H*-Ionen und negative Säurereste durchaus denkbar. Die Leitfähigkeitseffekte werden von erheblicher Dipolorientierung überlagert, sind doch die *OH*-Gruppen des Alkohols und die *COOH*-Gruppen der Säure selbst Träger von Dipolmomenten. Eine Orientierung dieser Gruppen im elektrischen Feld ist ohne wesentliche

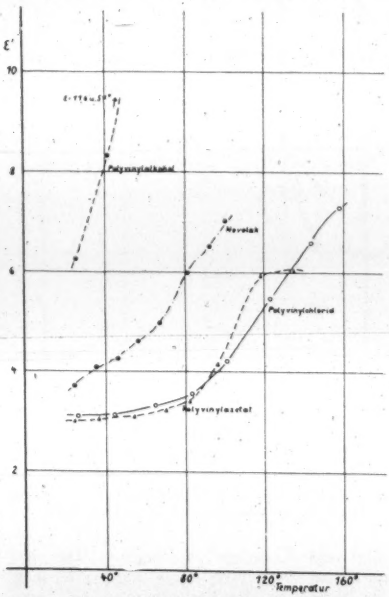



Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Polyvinylazetat, Polyvinylchlorid, Novolak und Polyvinylalkohol.

Mitwirkung der Kohlenstoffatome des Makromoleküls denkbar. Im Falle der Ester sind die Seitenketten räumlich so ausgedehnt, daß nur an eine Orientierung unter Veränderung der Lage der Kohlenstoffatome des Makromoleküls gedacht werden kann.

Die Änderung der Dielektrizitätskonstante der zuletzt besprochenen Substanzen für $10^6$ Hz ist in Fig. 13 dargestellt. Besonders Polyvinylazetat zeigt die für Dipolsubstanzen charakteristische anomale Dispersion, während für Novolak, Polyvinylalkohol und Polyakrylsäure durch die einsetzende Ionenleitfähigkeit ein weiterer Anstieg der Dielektrizitätskonstante zu verzeichnen ist.

f) Dipollose Substanzen: Butadien und Polystyrol

sind durch besonders niedrige Hochfrequenzleitfähigkeit ausgezeichnet. Sie eignen sich deshalb in vorzüglicher Weise für zahlreiche Zwecke der Hochfrequenztechnik. Während für Polystyrol eine systematische Änderung von $\operatorname{tg}\delta$ in dem untersuchten Temperatur- und Frequenzgebiet unterhalb der Meßgenauigkeit liegt, zeigt Butadien einen Rückgang der Verluste von $\operatorname{tg}\delta = 0{,}010$ bei 22°, auf 0,0051 bei 124° und $10^6$ Hz, während bei $10^4$ und 500 Hz im gleichen Temperaturgebiet eine Abnahme von $\operatorname{tg}\delta = 0{,}007$ auf 0,0035 erfolgt. Wir erhalten für Polystyrol für $\operatorname{tg}\delta = 3{-}5 \cdot 10^{-4}$ und $\varepsilon' = 2{,}52 \pm 0{,}05$.

g) Vinyloktadecyläther

wurde als einzige kristallisierte Substanz in das Meßprogramm einbezogen. Wir beobachten am Schmelzpunkt (50°) bei $10^6$ Hz einen Anstieg des Verlustwinkels von $\operatorname{tg}\delta = 0{,}0028$ auf 0,014. Bei den niedrigen Frequenzen ergab sich $\operatorname{tg}\delta = 0{,}0006$ für 500 Perioden und 0,0019 für $10^4$ Hz.

h) Eine Abnahme des Verlustwinkels zeigten Messungen an Thiokol bei Temperaturerhöhung, und zwar trat ein Absinken von $\operatorname{tg}\delta = 0{,}14$ (23°) auf 0,08 bei 150° ein, bei einer Wiederholungsmessung der gleichen Probe ebenfalls bei $10^6$ Hz wurden bei 23° 0,03, bei 68° jedoch nur noch 0,007 beobachtet. Die Veränderlichkeit im chemischen Aufbau der Thiokole besonders beim Erwärmen ist deutlich an diesen Messungen zu erkennen.

Eine systematische Zusammenstellung von Verlustwinkel und Dielektrizitätskonstante der untersuchten Substanzen bei Zimmertemperatur findet sich in Tabelle I.

### 5. Folgerungen aus den Meßergebnissen

a) Ionenleitfähigkeit.

Makromolekulare Stoffe, deren Herstellung unter Zusatz von Säuren oder Basen als Katalysatoren erfolgt, werden in allen Fällen eine zusätzliche Leitfähigkeit zeigen, lassen sich doch diese Bestandteile aus dem hochmolekularen Körper nicht mehr restlos entfernen. Aber auch ohne Zusatz von anorganischen Katalysatoren ist das Vorhandensein von Ionen teils als Verunreinigung, teils durch Abspaltung vor allem beim Erhitzen möglich.

8) Eine von uns früher gemessene, auch industriemäßig hergestellte Probe Polyvinylalkohol zeigte nicht dieses außergewöhnliche Anwachsen des Verlustwinkels. Vgl. W. Holzmüller, Kunststoffe **30**, 177, 1940.

Es ist unwahrscheinlich, daß der in zahlreichen Fällen nach Überschreitung eines Maximums bei weiterer Temperatursteigerung beobachtete erneute Anstieg des Verlustwinkels sich als Dipolorientierung mit sehr großen Relaxationszeiten erweist (Fig. 4, 6, 7, 8, 9, 11). Man wird viel eher für diesen Anstieg eine Translationsbewegung von Ionen in Richtung des elektrischen Feldes annehmen. Diese erfolgt ebenfalls über zahlreiche Maxima und Minima der potentiellen Energie, wird durch Relaxationseffekte bestimmt und gehorcht in bezug auf Temperatur- und Frequenzabhängigkeit den gleichen Gesetzen, wie die Orientierung von Dipolmomenten. Es ist deshalb möglich, alle Leitfähigkeitsanomalien auf Ionenleitung zurückzuführen, wie das z. B. P. Böning[9]) mit der Theorie der Gleitionen tut. Die Unterschiede zwischen den Theorien sind nur bei oberflächlicher Betrachtung wesentlich. Die zugrunde liegenden Rechnungen decken sich weitgehend. Vgl. hierzu auch die für die Translationsbewegung durch mechanische Verformung bei verschiedenen Frequenzen von A. Alexandrov und J. Lazarkin[10]) berechneten Gleichungen, die sich vollständig mit der Debyeschen Frequenzabhängigkeit bei der Orientierung von Dipolmomenten decken.

Bei den von uns durchgeführten Messungen lassen sich die dielektrischen Verluste von Butadien und Thiokol sowie der erneute Anstieg bei tiefen Frequenzen und hohen Temperaturen bei den Mischpolymerisaten, bei Polyvinylchlorid und Novolak auf Ionenleitung zurückführen, weiterhin spielt dieser Effekt bei den Verlusten von Polyvinylkarbazol, Polyvinylalkohol und Polyakrylsäure wahrscheinlich eine maßgebende Rolle.

b) Dipolorientierung.

Es lassen sich auf Grund der Beziehungen

$$\frac{4\pi}{3} L \cdot \frac{\varrho}{M}\left(\alpha + \frac{\overline{M}}{1+\omega^2\tau^2}\right) = \frac{\varepsilon' \operatorname{tg}^2\delta + \varepsilon' + 1 - \frac{2}{\varepsilon'}}{\varepsilon' \operatorname{tg}^2\delta + \varepsilon' + 4 + \frac{4}{\varepsilon'}} = A \qquad (1)$$

und

$$\frac{4\pi}{3} L \cdot \frac{\varrho}{M} \frac{\overline{M} \cdot \omega \cdot \tau}{(1+\omega^2\tau^2)} = \frac{3 \operatorname{tg}\delta}{\varepsilon' \operatorname{tg}^2\delta + \varepsilon' + 4 + \frac{4}{\varepsilon'}} = B\,, \qquad (2)$$

die in unserer früheren Arbeit abgeleitet wurden[11]), durch Einsetzen von $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$, dem Molekulargewicht $M$, der Dichte $\varrho$, unter Beachtung von $\omega \cdot \tau = 1$ im Maximum, das mittlere Moment $\overline{M}$ und der Anteil der Deformationspolarisation $\alpha$ berechnen. Die Veränderung der rechten Seite von Gleichung (2) bei Variation von $\omega$ oder $\tau$ zeigt bis auf geringe Einflüsse durch den Nenner den gleichen Verlauf wie tg $\delta$. In Fig. 14 ist für Mischpolymerisate aus Polyakrylsäuremethylester und Polystyrol in verschiedenen Fällen tg $\delta$ und $B$ in Abhängigkeit von der Temperatur gezeichnet. Man kann, da tg $\delta$ und $B$ bei nahezu gleichen Temperaturen maximale Werte besitzen, ohne erhebliche Fehler aus dem Maximum von tg $\delta$ allein die Größe $\tau$ errechnen und auf Grund der bei

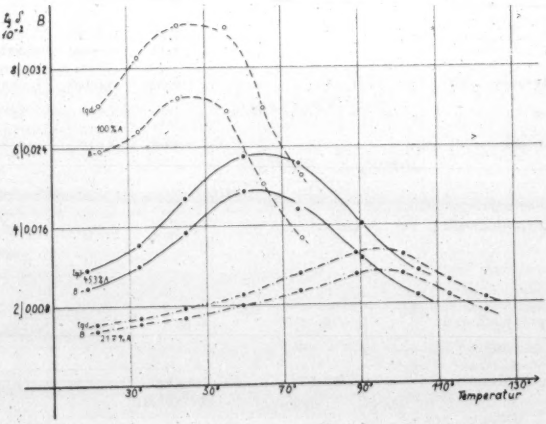



Fig. 14. tg $\delta$ und $B = \frac{4\pi}{3} \cdot L \cdot \frac{\varrho}{M} \cdot \frac{\overline{M}\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$ für Mischpolymerisate mit 21,7; 45,3 und 100 Proz. Polyakrylsäuremethylester.

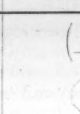
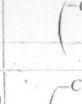
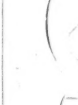
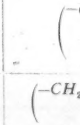
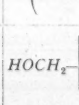
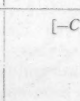
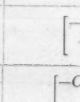
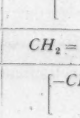
9) P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Braunschweig 1938.

10) A. Alexandrov und J. Lazurkin, Acta physicochimica USSR. **12**, 647, 669, 1940.

11) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **41**, 499, 1940.

Tabelle I

Verlustwinkel und Dielektrizitätskonstante bei Zimmertemperatur

| Substanz | Chemische Zusammensetzung | $\varepsilon'$ 500 Hz | tg δ 500 Hz | tg δ $10^4$ Hz | tg δ $10^6$ Hz | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polyakrylsäuremethylester mit $a$ Proz. Styrol |  | [1] | | | | [1] Messung erfolgt nur bei $10^6$ Hz |
| | und | | | | | |
| $a$ = 0 Proz. | | 3,80 | | | 0,070 | |
| $a$ = 28,6 Proz. | | 3,79 | | | 0,054 | |
| $a$ = 37,7 Proz. | | 3,54 | | | 0,045 | |
| $a$ = 54,7 Proz. | | | | | 0,029 | |
| $a$ = 70,8 Proz. | | 3,22 | | | 0,020 | |
| $a$ = 78,3 Proz. | | 3,14 | | | 0,016 | |
| $a$ = 100 Proz. | | 2,50 | | | 0,0004 | |
| Polymethakrylsäuremethylester mit $a$ Proz. Styrol |  | $\varepsilon'$ 500 Hz | | | | $\varepsilon'$ bei $10^4$ Hz / $10^6$ Hz |
| $a$ = 0 Proz. | | 3,86 | 0,072 | 0,028 | 0,021 | 3,26 / 3,24 |
| $a$ = 25,4 Proz. | | 3,50 | 0,046 | 0,028 | 0,019 | / 3,14 |
| $a$ = 34,6 Proz. | | 3,03 | 0,033 | 0,030 | 0 023 | 2,83 / 2,75 |
| $a$ = 50,4 Proz. | und | 3,01 | 0,020 | 0,023 | 0,020 | 2,90 / 2,76 |
| $a$ = 65,3 Proz. | | 2,82 | 0,013 | 0,015 | 0,015 | 2,78 / 2,74 |
| $a$ = 75,2 Proz. |  | 2,68 | 0,0095 | 0,0086 | 0,011 | 2,63 / 2,61 |
| $a$ = 100 Proz. | | 2,45 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0004 | 2,45 / 2,50 |
| | | | $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| Polyvinylkarbazol mit $a$ Proz. Styrol |  | [1] | | | | [1] Da die $\varepsilon'$-Werte für $10^4$ und $10^6$ Hz keine Abweichungen zeigen, die über zufällige Meßfehler hinausgehen, ist deren Angabe überflüssig |
| $a$ = 0 Proz. | | 2,73 | 0,0015 | 0,0019 | 0,0017 | |
| $a$ = 31 Proz. | | 2,86 | 0,0031 | 0,0035 | 0,0054 | |
| $a$ = 45,2 Proz. | und | 2,72 | 0,0012 | 0,0020 | 0,0015 | |
| $a$ = 52,4 Proz. | | 2,72 | 0,0020 ? | 0,0020 | 0,0010 | |
| $a$ = 73,4 Proz. |  | 2,53 | 0,0006 | 0,0020 | 0,0020 ? | |
| $a$ = 85,3 Proz. | | 2,56 | 0,0013 | 0,0010 | 0,0009 | |
| $a$ = 100 Proz. | | 2,42 | 0,0006 | 0,0004 | 0,0004 | |
| Polyvinylazetat . . |  | 2,92 | 0,0056 | 0,0058 | 0,0076 | |
| Novolak . . . . . |  | 3,60 | 0,010 | 0,018 | 0,023 | |
| Polyvinylchlorid . | $[-CH_2-CHCl-]_n$ | 3,15 | 0,0046 | 0,026 | 0,024 | Wegen der $HCl$-Abspaltung bei dem Pressen der Folien ergeben sich Abweichungen |
| Polyvinylalkohol . |  | 10,8 | 0,104 | 0,103 | 0,157 | $\varepsilon' = 9{,}06$ bei $10^4$ Hz<br>$\varepsilon' = 6{,}66$ bei $10^6$ Hz |
| Polyakrylsäure . . |  | 4,86 bei $10^6$ Hz | | | 0,081 | |
| Butadien . . . . . | $CH_2=CH-CH=CH_2$ | 2,06 | 0,0074 | 0,006 | 0,019 | |
| Polyvinyloktadezyläther . . . . . |  | 1,90 | 0,0006 | 0,002 | 0,0023 | |

verschiedenen Frequenzen durchgeführten Untersuchungen die Temperaturabhängigkeit von $\tau$ erhalten. Da die Ergebnisse in allen Fällen durch das Zusammenwirken von vielen Relaxationsmechanismen zustande kommen, erhält man so eine mittlere Relaxationszeit. Es zeigte sich, daß die Logarithmen der so errechneten Relaxationszeiten als Funktionen der reziproken Temperaturen auf geraden Linien liegen. Da uns immer drei Meßpunkte zur Verfügung standen, ergab sich in allen Fällen eine Kontrolle dieser Behauptung. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ist darstellbar durch die Funktion

$$\log \tau = C + \frac{D}{T} . \qquad (3)$$

Diese Temperaturabhängigkeit entspricht der theoretischen Erwartung, wenn auch eine Berechnung der molekularen Energiedifferenzen nach Formel 15 der vorangehenden Arbeit[12] wegen Unkenntnis der Stoßzeit $\Delta t$, deren Temperaturabhängigkeit und den durch Temperaturänderung bedingten Verschiebungen der Anteile $q_i$, die den einzelnen Relaxationsmechanismen zugeordnet sind, sowie der Verkleinerung der $u_i$; durch Wärmeausdehnung, nicht möglich ist. Das Einsetzen der Meßergebnisse ohne Beachtung dieser Abhängigkeiten gibt zu große Energiebeträge für die Platzwechsel und zu kleine Stoßzeiten.

In Fig. 15 sind die Logarithmen der Relaxationszeiten des Systems Polymethakrylsäuremethylester-Polystyrol als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Charakteristisch ist die Zunahme der Steilheit mit wachsendem Gehalt an Polystyrol. Diese Steigerung wird durch den Einfluß des großen Temperaturgradienten der Relaxationseffekte für Polystyrol verursacht. Vergleicht man die Kurve 1 der Fig. 15, die für kleinsten Gehalt an polarer Substanz gilt, mit der durch Jenckel und Überreiter[13] gemessenen Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit von Polystyrol, dann findet man eine gute Übereinstimmung. Hier ergibt sich eine Änderung der Zähigkeit um 3 Zehnerpotenzen bei Änderung der Temperatur von 66° auf 77° (bei uns von 113° auf 142°)[14].

Für Polyvinylazetat wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit von $\tau$ errechnet. Man findet durch Einsetzen der Ergebnisse in Gleichung (3)

$$\log \tau = -32{,}9 + \frac{9{,}89 \cdot 10^3}{T} .$$

Da sich aus diesen geraden Linien die für jede Temperatur geltende mittlere Relaxationszeit ablesen läßt und aus den Messungen des Verlustwinkelmaximums alle für die Gleichung (1) und (2) notwendigen Größen bekannt sind, wurde

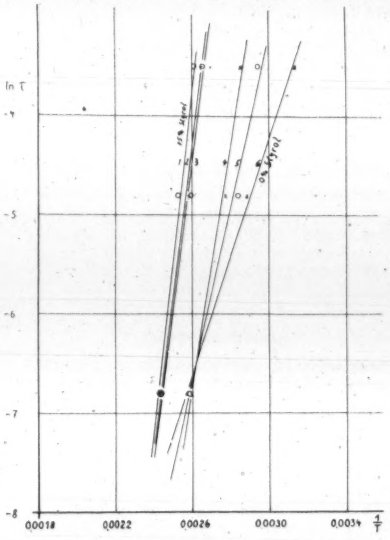



Fig. 15. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten des Systems Polymethakrysäuremethylester und Polystyrol.

der Verlustwinkel unter der Annahme einer einzigen Relaxationszeit berechnet.

Anmerkung: In allen Fällen ist jedoch die Messung der maximalen Verluste bei verschiedenen Frequenzen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von $\tau$ notwendig. Durch Einsetzen der dann erhaltenen Werte für $\tau$ in Gleichung (1) und (2) berechnet sich tg $\delta$ und $\varepsilon'$. Dabei findet sich:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{3B}{A + 1 - 2A^2 - 2B^2} . \qquad (4)$$

Nach diesem Verfahren erhält man bei Vernachlässigung von Ionenleitfähigkeit und des Einflusses der verschiedenen Relaxationszeiten tg $\delta$ für alle gewünschten Frequenzen und Temperaturen.

Bei einer Frequenz von $10^4$ Hz ergeben sich für reinen Polymethakrylsäuremethylester und für Polymethakrylsäuremethylester mit 75,2 Proz. Styrol die in Fig. 16 gestrichelt

12) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **42**, 273, 1942.

13) E. Jenckel und K. Überreiter, Zeitschrift f. phys. Chem. (A) **182**, 361, 1938.

14) Die Abweichungen sind vielleicht aus der niedrigeren Meßtemperatur der Jenckel-Überreiterschen Arbeit zu erklären.

gezeichneten Kurven. Das wesentlich schmälere Maximum der theoretischen gegenüber der gemessenen Kurve bestätigt die Annahme zahlreicher nicht sehr verschiedener Relaxationsmechanismen. Da bei der Messung in allen Fällen eine Überlagerung eintritt, erscheint die Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten und ihrer Anteile am Gesamtergebnis sowie die Zurückführung auf spezielle Bindungsmechanismen vorläufig unmöglich.

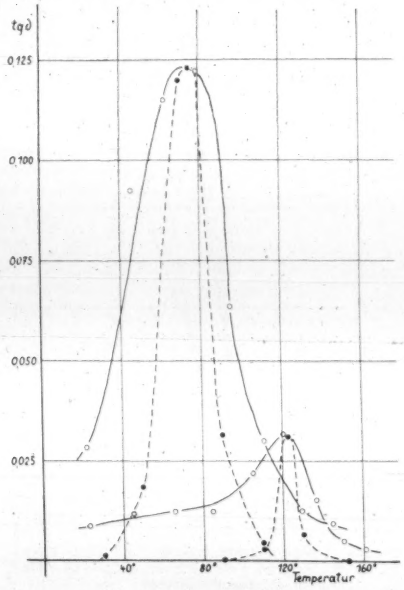



Fig. 16. Gemessene und berechnete Verlustwinkel für Polymethakrylsäuremethylester mit o und 75,2 Proz. Polystyrol ($10^4$ Hz).

Für Polyvinylazetat gibt die gleiche Rechnung den in Fig. 17 dargestellten Verlauf. Auch hier ist die theoretische Kurve entsprechend schmaler.

In einigen Fällen wurde aus Gleichung (1) und (2) durch Einsetzen von Molekulargewicht $M$ der monomeren Substanz sowie der Dichte das mittlere Moment $\overline{M}$ und der Anteil $\alpha$ der Deformationspolarisation bestimmt. Für Polyvinylazetat findet sich: $\overline{M} = 0{,}44 \cdot 10^{-23}$ el. st. E. und $\alpha = 1{,}4 \cdot 10^{-23}$ el. st. E. Dieser Wert entspricht nach Debye[15]) einer Molpolarisation von 36 $cm^3$. Dagegen erhält man für Polyvinylchlorid durch Einsetzen von $\varepsilon' = 6{,}1$; $\operatorname{tg}\delta = 0{,}29$; $\varrho = 1{,}34$ und $M = 62{,}5$

$$\overline{M} \doteq 0{,}28 \cdot 10^{-23}.$$

Auf Grund unserer theoretischen Betrachtungen ergibt sich für Festkörper ein gegenüber der Flüssigkeit kleineres mittleres Moment, nämlich

$$\overline{M} = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\left(1 - \frac{\sum_i N_i^2}{N^2}\right), \qquad (5)$$

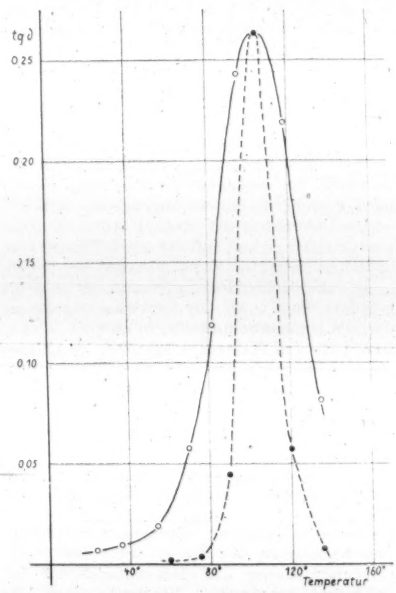



Fig. 17. Gemessene und theoretische Kurve des Verlustwinkels für Polyvinylazetat bei Annahme nur einer Relaxationszeit ($10^6$ Hz).

wobei $N_i$ der Teil der Moleküle von der Gesamtzahl $N$ ist, die sich in Potentialmulden mit der Energie $U_i$ befinden ($\mu$ ist das Dipolmoment). In Flüssigkeiten ist das mittlere Moment größer, nämlich $\overline{M} = \frac{1}{3}(\mu^2/kT)$. Das elektrische Moment für die $C$—$Cl$-Bindung ist auf Grund der Angaben von Stuart[16]) $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-18}$ el. st. E. (wobei dieser Wert mit Vorsicht zu verwenden ist, da er für aromatische Kohlenstoffverbindungen bestimmt wurde). Wir können durch Einsetzen dieses Wertes die Verkleinerung des mittleren Momentes im Festkörper nachprüfen. Wir er-

15) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

16) H. A. Stuart, Molekülstruktur 1934.

halten durch Einsetzen von $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$; $T = 398$ abs.; $\mu = 1{,}5$ und $\overline{M} = 0{,}29$

$$\frac{\sum_i N_i^2}{N^2} = 0{,}80$$

(also eine Verkleinerung des mittleren Momentes um 80 Proz.). Dabei kann diese Angabe nur als grobe Abschätzung dienen.

Die Ergebnisse des letzten Abschnittes wurden durch Einsetzen der Werte für $10^6$ Hz erhalten und sind wegen der Existenz vieler Relaxationszeiten und des Einflusses der Ionenleitfähigkeit besonders für Polyvinylchlorid mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

### 6. Meßgenauigkeit

Die Genauigkeit der Messungen ist durch folgende Fehlerquellen bedingt, und zwar sind diese ihrer Bedeutung und ihrem Einfluß nach geordnet.

1. Reinheit der chemischen Zusammensetzung. Diese Forderung ist für die Mischpolymerisate am besten erfüllt, während Butadien und Polyvinylalkohol geringe Mengen Alkalien und Novolak noch Säure enthalten; Stoffe, die als Reaktionsbeschleuniger zugesetzt wurden. Polyakrylsäure wurde mit einem Zusatz von 0,02 g Benzoylperoxyd auf 10 g Substanz polymerisiert. Polyvinylchlorid spaltet beim Erhitzen *HCl* ab. Wachsender Gehalt an diesen Bestandteilen äußert sich in einer Zunahme der Ionenleitfähigkeit.
2. Kenntnis der in der zu messenden Substanz herrschenden Temperatur. Die starke Temperaturabhängigkeit der zu messenden Größen setzt eine genaue Kenntnis der Temperatur voraus. Die Erwärmung der Proben bei großen Verlustwinkeln in hohen Frequenzen gibt hier Fehler bis zu 3° C.
3. Fehler bei der Abgleichung der Spannung an der Brückendiagonale. Für die Scheringbrücke wird eine Empfindlichkeit bis zu $\operatorname{tg}\delta = 10^{-5}$ angegeben; es gilt diese jedoch nur bei der Messung sehr großer Kapazitäten bei großen Betriebsspannungen. Bei einer Meß- und Vergleichskapazität von 100 pF, einem Widerstand von 20000 Ohm in beiden Brückenzweigen, einer Betriebsspannung von 200 Volt, einer Empfindlichkeit des Indikators von $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Volt und einer Frequenz von 500 Hz errechnet sich ein deutlicher Ansprechwert der Brücke bei einem Verlustwinkel von $\operatorname{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-4}$. Da jedoch der genaue Wert durch Mittelwertbildung beim Abgleichen des Kondensators bis zum Ansprechen des Indikators nach links und rechts gebildet wird, ist die erzielte Genauigkeit etwa $\operatorname{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$. Bei starker Dispersion der Dielektrizitätskonstante ist der Einfluß von Oberwellen störend. Die Verwendung eines Kathodenstrahloszillographen und Abgleichung bis zum Verschwinden der Grundwelle erwies sich als überaus nützlich. Spiegelgalvanometer und Detektor als Brückenindikator sind deshalb abzulehnen. Für unsere Hochfrequenzbrücke ergibt sich eine Abgleichbarkeit bis $\operatorname{tg}\delta = \pm 1 \cdot 10^{-4}$. Fehler durch Beeinflussung des Indikatorkreises durch unerwünschte Kopplung werden durch gute Abschirmung eingeschränkt, jedoch kann hierdurch eine Unsicherheit für $\operatorname{tg}\delta$ bis zu $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ entstehen.
4. Oberflächenleitfähigkeit. Da für uns wegen der einseitigen Erdung des Kondensators bzw. Verbindung der einen Elektrode mit dem Kondensatorgehäuse die Schutzringmethode nicht in Betracht kam, ließ sich dieser Fehler, der jedoch bei den großen gemessenen Verlustwinkeln sehr klein ist, nicht ausschalten.

### 7. Zusammenfassung

Messungen der dielektrischen Eigenschaften vorwiegend an glasigen Hochpolymeren ergeben eine Verschiebung des Verlustwinkelmaximums zu höheren Temperaturen bei Steigerung der Frequenz und eine anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstante. Der bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen beobachtete erneute Anstieg der dielektrischen Verluste wird als Ionenleitfähigkeit gedeutet. Der Anstieg des Verlustwinkelmaximums bei höheren Temperaturen und hohen Frequenzen bestätigt die theoretische Erwartung. Man kann den Messungen weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten entnehmen und findet einen linearen Anstieg von $\log \tau$ in bezug auf die reziproke absolute Temperatur. Aus der Breite der Verlustwinkelkurven kann man in allen Fällen auf die Existenz einer Anzahl dicht beieinanderliegender Relaxationszeiten schließen.

Diese Untersuchung wurde am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie durchgeführt. Herrn Professor E. Jenckel bin ich für apparative und stete sachliche Unterstützung dankbar.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Mai 1941.

*(Eingegangen 1. Juli 1941)*

## Nachtrag zu: Ist die Diracsche Theorie des Positrons lorentzinvariant

Von H. Hönl

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Note[1]) des Verfassers wurde darauf hingewiesen, daß in der Diracschen Positronentheorie durch die Besetzung der Zustände negativer Energie ein raumzeitliches Bezugssystem ausgezeichnet wird, so daß Zweifel an der Lorentz-Invarianz der Theorie auftreten. Da die hiermit zusammenhängenden Fragen inzwischen durch eine Diskussion mit Herrn Prof. Heisenberg eine wesentliche Klärung erfahren haben, wird dem Leser jener Note dieser kurze Nachtrag vielleicht nicht unerwünscht sein.

1. Sowohl die Diracsche Strahlungstheorie als auch die Positronentheorie beruhen auf der Methode der Wellenquantelung. Hierbei wird nach dem Vorgange von Rayleigh und Jeans zunächst ein bestimmtes „ruhendes" Normierungsvolumen (Kasten oder Hohlraum) vorgegeben; die Eigenschwingungen dieses Normierungsvolumens bilden dann, was für die Anwendung der Methode wesentlich ist, ein vollständiges, orthogonales Funktionssystem[2]). (Der Übergang zur eigentlichen Quantentheorie vollzieht sich dabei so, daß die Amplituden der Wellenfunktionen des Kastens hinterher als $q$-Zahlen aufgefaßt werden, welche bestimmten Vertauschungsrelationen unterliegen.) Durch diesen Ausgangspunkt der Theorie wird dem Anschein nach ein bestimmtes raumzeitliches Koordinatensystem ausgezeichnet, nämlich dasjenige, in welchem das Normierungsvolumen ruht. Es frägt sich daher, ob die spezielle Charakteristik des Hohlraums – seine Größe und Gestalt sowie sein Bewegungszustand – schließlich im Endergebnis wieder herausfällt. Daß dies hinsichtlich Größe und Gestalt des Normierungsvolumens der Fall ist, wird – hinreichend große Dimension des Volumens vorausgesetzt – durch den bekannten Weyl-Courantschen Satz über die asymptotische Verteilung der Eigenfrequenzen (bzw. Eigenwerte der Energie) gewährleistet. Nicht ebenso selbstverständlich ist es aber – eben so lange nicht, als ein allgemeiner Beweis für die Lorentz-Invarianz der angewandten Methode nicht erbracht ist –, daß auch der Bewegungszustand des Kastens, genauer die Relativbewegung des Kastens gegen die in ihm vorhandenen materiellen Systeme (etwa Atomkern, an welchem Elektronen gebremst werden; oder Elektron, an dem Licht gestreut wird) für das Ergebnis ebenfalls physikalisch bedeutungslos ist. Es läßt sich indessen an Spezialfällen demonstrieren, daß sich die für die Diracsche Strahlungstheorie charakteristischen Wirkungsquerschnitte (z. B. der Bethe-Heitlerschen Theorie der Bremsung von Elektronen und der Klein-Nishinaschen Theorie der Lichtstreuung an Elektronen) relativistisch „richtig" transformieren, so daß ernsthafte Zweifel an der Lorentz-Invarianz der Dirac-Theorie dann nicht mehr auftreten[3]).

Wenn nun andererseits a. a. O. darauf hingewiesen worden ist, daß die zu einem rechtwinkligen Kasten gehörige konstante Impulsverteilung der Elektroneneigenfunktionen gegen Lorentz-Transformationen keineswegs invariant ist, so löst sich der scheinbare Widerspruch gegen die vermutlich tatsächlich bestehende Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie auf Grund der Bemerkung, daß die zu der transformierten Verteilung gehörigen Wellenfunktionen (ebene de Broglesche Wellen) nicht mehr ein orthogonales und vollständiges Funktionssystem in bezug auf ein gleichermaßen transformiertes Kastenvolumen bilden, wie man durch eine einfache Rechnung nachweist. Daher ist es auch nicht möglich, die transformierte Verteilung zur Beschreibung der Vorgänge in einem mitbewegten Kastenvolumen zu benutzen, da die Quantentheorie die Existenz vollständiger Orthogonalsysteme voraussetzt. Dieser Umstand wirft ein recht grelles Licht auf den wesentlich formalen Charakter der Diracschen Theorie, welcher besonders in der Positronentheorie drastisch zum Ausdruck kommt. Denn auch den nach der Positronentheorie besetzten Zuständen negativer Energie kann hiernach dann keinerlei Individualität mehr zugesprochen werden. Wäre dem nicht so, so müßten sich die Elektronenzustände auch individuell transformieren lassen und der transformierten Verteilung müßte eine physikalische Bedeutung zukommen. Dem der Beschreibung jeweils zugrunde gelegten raumzeitlichen Koordinatensystem, obwohl als Hohlraum mit physikalischen Eigenschaften ausgestattet, kann demnach nur eine fiktiv mathematische Bedeutung zukommen. Andererseits entspricht es aber durchaus der Idee des Vakuums, daß in ihm jede Individualität ausgelöscht ist.

1) Physikal. Zeitschr. **42**, 19, 1941.

2) Es ist hierbei gleichgültig, ob man die Eigenfunktionen durch eine Randbedingung oder bei rechtwinkliger Gestalt des Kastens durch eine Zyklizitätsforderung definiert; letzteres bietet bei der mathematischen Durchführung der Theorie Vorteile. Wir werden im folgenden speziell diesen letzteren Fall im Auge haben.

3) Ein allgemeiner durchsichtiger Beweis für die Lorentz-Invarianz der Theorie, welcher sehr wünschenswert wäre, scheint bisher nicht erbracht zu sein. Man vergleiche jedoch die Bemerkungen bei H. A. Kramers, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik. Bd. I.

Bei dieser Sachlage entfällt dann aber auch das Bedürfnis nach einer Reform der bisherigen Theorie im Sinne einer engeren Anpassung an die Forderungen des Relativitätspostulats. Der a. a. O. in der „Anmerkung bei der Korrektur" gemachte Vorschlag einer Abänderung der Bethe-Heitlerschen Bremsformel wird damit gegenstandslos und würde übrigens zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führen. Ebenso erscheint eine Lösung des Problems der Selbstenergie des Elektrons auf der Grundlage der a. a. O. angegebenen lorentzinvarianten Impulsverteilung nicht möglich, zumal da die mit den in der heutigen Quantenphysik auftretenden Divergenzen zusammenhängenden Schwierigkeiten noch wesentlich tiefer liegen dürften.

2. Herrn M. von Laue verdanke ich die freundliche Mitteilung eines überaus einfachen geometrischen Beweises der a. a. O. abgeleiteten lorentzinvarianten Impulsverteilung [Gleichung (12)], welcher hier anhangsweise Platz finden möge:

Der Vierervektor, dessen räumliche Komponenten $P_1 = p_1, \ldots$ sind ($p_1$, $p_2$, $p_3$ Impulskomponenten), dessen zeitliche Komponente aber $P_4 = \frac{iE}{c}$ ist ($E$ Energie), ist mit seinem Endpunkt an die Kugel

$$P^2 = R^2, \qquad R = i m_0 c$$

gebunden ($m_0$ Ruhmasse); denn es gilt in der Relativitätstheorie die Gleichung:

$$p^2 = \frac{E^2}{c^2} - (m_0 c)^2 .$$

Repräsentieren wir jedes Elektron durch seinen Vektor $P$, so ist die und nur die Verteilung invariant, bei der auf gleichen Flächenstücken der Kugel gleich viele $P$-Vektoren endigen. Das Flächenstück der Kugel aber, welches auf einen gewöhnlichen dreidimensionalen Raum projiziert die Projektion $dp_1 dp_2 dp_3$ ergibt, ist gleich:

$$dp_1 dp_2 dp_3 \cdot \frac{R}{P_4} = dp_1 dp_2 dp_3 \Big/ \sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2}$$

Folglich muß dies mit einer Konstanten multipliziert die auf $p_1$, $p_2$, $p_3$ bezogene Verteilung sein. —

Übrigens ist zu bemerken, daß die so abgeleitete Verteilungsdichte mit einem Spezialfall der von E. A. Milne[1]) postulierten Impulsverteilung für Fixsterne bzw. Spiralnebel identisch ist, während sie nach dem Vorausgehenden auf die Diracschen Vakuumelektronen vermutlich keine Anwendung finden kann.

Erlangen, Physikalisches Institut.

*(Eingegangen 17. August 1941)*

# BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

**E. Blechschmidt, Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten.** (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 2.) Mit 62 Abb. im Text, 116 S. Verlag Fr. Vieweg & Sohn. Braunschweig, 1940. Kart. RM 7.80.

Der praktische Physiker wird neben seinem allgemeinen Ratgeber „Kohlrausch" gern noch ein handliches Büchlein benutzen, welches das ihn interessierende engere Gebiet in ähnlicher Weise, doch etwas ausführlicher behandelt. Diesem Bedürfnis will anscheinend die Sammlung „Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft" entgegenkommen. Heft 2 befaßt sich mit „Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten", und zwar — was dem Buch besonderen Wert verleiht — unter Heranziehung der reichen Erfahrungen, die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf diesem Gebiete gesammelt sind.

Kapitel I gibt eine kurze theoretische Übersicht über Kapazitätsdefinition, Dielektrizitätskonstante, dielektrischen Verlust und enthält für die wichtigsten Kondensatorformen die fertigen Formeln zur Berechnung der Kapazität. Kapitel II beschreibt die Kapazitätsnormale, wie sie insbesondere in der Reichsanstalt zu hoher Vollkommenheit entwickelt wurden. Das ausführliche Kapitel III behandelt die Meßmethoden. Es enthält die wichtigen gebräuchlichen absoluten und relativen Verfahren, die für Präzisionsmessungen in Frage kommen. Auf Fehlerquellen, auf experimentelle Einzelheiten, wenn sie entscheidend sind, auf Genauigkeit, Vorzüge und Nachteile der einzelnen Methoden wird ausführlich eingegangen; es ist also darauf hingezielt, daß für die Laboratoriumspraxis allgemeine, unmittelbare verwertbare Anleitungen gegeben werden. Dieser hier richtige Gesichtspunkt bestimmt auch die Begrenzung des Stoffes; so konnten z. B. die Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und des Verlustes bei ultrakurzen Wellen nur gestreift werden, da die Methodik hier jeweils auf den physikalischen Untersuchungsgegenstand zugeschnitten ist und ein allgemeiner und erschöpfender Überblick den Rahmen des Buches sprengen würde. Für Messungen bis zu einigen MHz hingegen ist alles notwendige Rüstzeug mitgegeben. Das ausführliche Literaturverzeichnis am Schluß würde vielleicht noch an Brauchbarkeit gewinnen, wenn im Text die entsprechenden direkten Hinweise vorhanden wären.

Jedem, der sich mit Messungen von Kapazitäten, Dielektrizitätskonstanten und Verlusten befaßt, kann das klar und übersichtlich abgefaßte Buch als Ratgeber bestens empfohlen werden.

E. Fischer

**G. W. Müller-Uhlenhoff, Elektrische Stromrichter.** 283 Seiten, 272 Abbildungen. Braunschweig 1940. Friedr. Vieweg & Sohn. RM 17.—, Lw. RM 18.60.

Während es eine ganze Anzahl guter Bücher gibt, in denen die Theorie der Stromrichter mit zahllosen Formeln erschöpfend behandelt wird, fehlte es an einem Buch, in dem von einem Praktiker der heutige Stand dieser immer wichtiger werdenden Apparate dargestellt wird.

Es ist sehr zu begrüßen, daß Gustav W. Müller-Uhlenhoff diese Lücke jetzt geschlossen hat. Da sein Buch auf 273 Seiten nur 43 Gleichungen bringt (während z. B. das Werk von Schilling „Die Gleichrichterschaltungen", ohne die Zwischenberechnungen zu beziffern, bei gleicher Länge etwa 400 enthält), liest es sich sehr angenehm, zumal der Text durch 272 recht gute Abbildungen anschaulich gemacht wird. Der Schwerpunkt des Buches liegt auf den Glühkathoden- und den Quecksilberlichtbogen-Stromrichtern, ihrer überragenden Bedeutung entsprechend. Doch werden auch die übrigen Stromrichter, wenn auch nur kurz, behandelt. Nach einer einleitenden Besprechung der Wirkungsweise der Stromrichter behandeln die einzelnen Abschnitte ihre Konstruktion, Zündung und Erregung, Belastungsgrenzen, Rückzündungen, Überlastungsfähigkeit, Lebensdauer, Kühlung, sowie den Bau. Sehr ausführlich werden weiter die Steuergitter und ihre verschiedenen Anwendungen erläutert. Den Schluß bilden zwei Abschnitte über die technischen Einzelheiten und die Planung von Anlagen, die Schaltungen und Schaltapparate.

Ein sehr ausführliches Inhaltsverzeichnis erleichtert die Orientierung, während das Sachverzeichnis am Schluß des Buches reichlich kurz weggekommen ist.

Die Anschaffung des Buches ist nicht nur allen Fachleuten der Stromrichtertechnik, sondern auch denen zu empfehlen, die die Stromrichter nicht bauen, sondern sachgemäß verwenden sollen. Für die gute Ausstattung des Buches bürgt der Name des Verlags.

Güntherschulze

**H. Schlüter, Die Höhere Mathematik.** Eine gemeinverständliche Darstellung der Elemente. 3., durchgesehene Auflage. Gr.-8°. 51 S. Mit 30 Fig. Leipzig 1941. Johann Ambrosius Barth. Brosch. RM 1.65.

Der nicht gerade anspruchslose Titel dieser Schrift mag manches zu einer Verbreitung beigetragen haben, deren Ausmaß im Hinblick auf das Gebotene bedauerlich erscheint. Die „Höhere Mathematik" wird kurz und bündig auf eine Sammlung von Rezepten einer Bruchrechnung mit unendlich kleinen Größen reduziert, die jedem auch nur einigermaßen urteilswilligen Leser in ihren Grundlagen und ihrer Tragweite unverständlich bleiben muß.

Harry Schmidt

## Nachrichten

**Dozenturen:** An der Universität Göttingen Dr. Karl Dimroth für Organische Chemie und Biochemie, an der Universität Heidelberg Dr. Theodor Ploetz für Organische Chemie.

**Ernannt:** Der Direktor der Zeiß-Ikon-Werke Dr.-Ing. Heinrich Küppenbender zum Geschäftsleiter der Carl-Zeiß-Werke in Jena, der außerplanmäßige a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Otto Heckmann zum ord. Professor der Astronomie an der Universität Hamburg und Leiter der Sternwarte daselbst, der außerplanmäßige a. o. Professor an der Universität Kiel Dr. Joachim Stobbe zum ord. Professor der Astronomie und Astrophysik an der Universität Posen.

**Gestorben:** Der frühere Observator und Professor am Astronomischen Recheninstitut der Universität Berlin Dr. Jean Peters in Lichterfelde, der ord. Professor der Metallkunde an der Bergakademie Clausthal Dr. Aloys Merz, der frühere ord. Professor für chemische Technologie und Pharmazie an der Universität Erlangen Geheimrat Dr. Max Busch.

## Nachruf

Am 10. Juli 1941 starb nach schwerer Krankheit

### Dr. August Glaser

im Alter von 46 Jahren. Des Verstorbene war 1930 als Laboratoriumsleiter in das 1928 gegründete Forschungsinstitut der AEG eingetreten. Unter seiner Leitung wurde zunächst die Entwicklung und Grundlagenforschung der Glühkathodenröhren mit Gas- oder Dampffüllung sowie die Gittersteuerung solcher Entladungsgefäße bis zur technischen Reife durchgeführt. Diese Arbeiten wirkten später in hohem Maße befruchtend auf die Entwicklung der sonstigen Entladungsgefäße der AEG. Parallel damit ging sein Interesse an den elektrotechnischen Anwendungen dieser Röhren, von denen z. B. die Umrichter und die Stroboskope technische Bedeutung erlangt haben. Nachdem diese Aufgaben zu einem gewissen Abschluß gelangt waren, wandte er sich der Physik des festen Körpers, insbesondere dem Problem der Sperrschichten und ihrer technischen Anwendungen zu. Im jetzigen Krieg lag ihm, dem Offizier der alten und der neuen Wehrmacht, vor allem die Wehrphysik besonders am Herzen. Neben diesen physikalischen Arbeiten ist seine große Begabung für die exakte Formulierung von technischen Gedanken und für die patentrechtliche Behandlung größerer Fragen besonders hervorzuheben. Die Universität Göttingen hat seine wissenschaftliche Leistung und seine pädagogische Befähigung durch die Übertragung eines Lehrauftrags für technische Physik anerkannt. Sein lebendiges, humorvolles Wesen und seine menschliche Güte erwarben ihm das Vertrauen und die Freundschaft seiner zahlreichen Mitarbeiter.

Wir werden sein Andenken stets in Ehren halten.

Berlin-Reinickendorf, im August 1941.

**Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft**
**Forschungsinstitut**

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany